This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

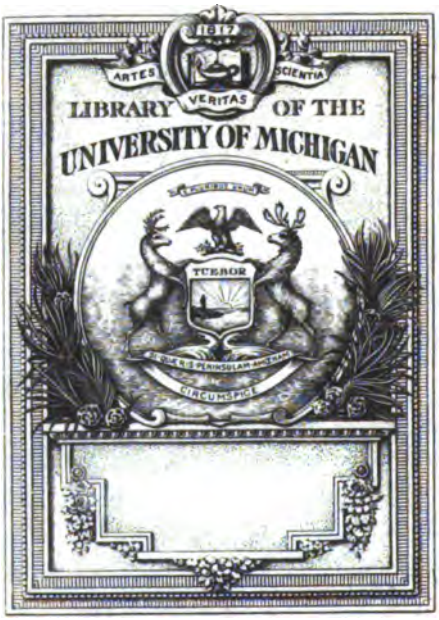
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.



THE GIFT OF

Mrs. Oscar Leonard Diehl

Oscar Conrad Diehl
Midland, Michigan

RS
91
.E33
1832
v.3
pt.2

Lehrbuch

der

PHARMACIE

nach

dem gegenwärtigen Zustande ihrer Grundwissenschaften, und mit besonderer Berücksichtigung der österreichischen Pharmacopoe, eben so wie der bezüglichen Sanitätsgesetze bearbeitet und herausgegeben

von

Mart. S. Ehrmann,

aufserord. Professor der Pharmacie und Warenkunde an der k. k. Universität zu Wien.

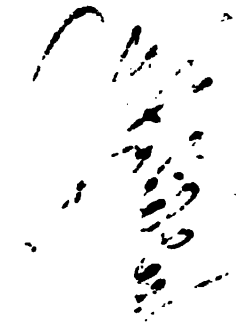
Dritter Band.

(Zweyte Abtheilung).

Wien, 1832.

Auf Kosten und im Selbstverlage des Verfassers,

Landstrasse, anfangs der Ungergasse Nro. 362.



Pharmacy
of
Mrs. Oscar Leonard Dickl
10-5-36.

2. Unterabtheilung.

Electropositive Metalle.

a) *Metalle, deren Sauerstoffverbindungen insbesondere Metalloxyde genannt werden.*

1. *Platin.*

§. 428. Das Platin (*Platinum*) auch Weifsgold genannt, ist seinem Vorkommen in der Natur nach im 1. Band S. 151, sonach als Waare abgehandelt, und daselbst auch die vorzüglichsten und gewöhnlichsten Beimengungen angegeben; von selbem kann es nur auf eine sehr umständliche Weise gänzlich befreyt werden, die demnach hier nur in Kürze *) angegeben wird. Das rohe Platin wird zuerst geglüht, um das Quecksilber, den Schwefel etc. zu verflüchtigen, dann in einem Kolben, oder vortheilhafter in einer Retorte mit angelegter Vorlage mit dem 5fachen Gewichte Königswasser **) übergossen, und in Digestion gesetzt, während welchem man auch das Gemenge beinahe bis zum Sieden

*) Das Umständliche hierüber ist in den chemisch-technischen Lehrbüchern: als *Schubart's* und *Dumas* technische, dann *Scholz's* Lehrbuch der Chemie nachzusehen; besonders ausführlich ist die Reinigung des Platins, dann die Abscheidung und Darstellung der übrigen vier, mit selben vorkommenden Metalle, als das Iridium, Rhodium, Osmium und Paladium in *Meifsner's* Handbuch der allgemeinen und technischen Chemie 4. Band S. 1042 u. s. w. beschrieben, und zur genauern Erläuterung auch ein Schema über den ganzen Gang der Operation beigegeben worden.

**) Oder noch besser, man übergiefst das Platin mit Salzsäure und setzt die Salpetersäure, während man den Retorteninhalt bis nahe zum Sieden erhitzt, nach und nach zu, wo dann kein Chlor unbenützt verloren geht.

erhitzen kann; findet keine Einwirkung mehr statt, so wird die Flüssigkeit ab-, auf den schwarzen pulverigen Rückstand wieder etwas Königswasser aufgegossen, und wie vorhin verfahren, welches man noch 2 bis 3 mal wiederholen kann; sämmtliche Fluida, welche nicht allein Platin, sondern auch Palladium, Rhodium, Kupfer, Eisen etc aufgelöst enthalten, werden nun zur Entfernung der überschüssigen Säure so weit abgedampft, dafs sie nach dem Erkalten Salz absetzen, worauf man das Rückbleibende mit dem 12fachen Gewichte Wasser verdünnt, etwas wenig Salpetersäure zusetzt, und der hierdurch erhaltenen Flüssigkeit Salmiaklösung im Uebermafs, das heifst, etwas mehr als zur Fällung des sogenannten Platinsalmiaks nöthig ist, zugibt, den man nun mehrmals mit reinem Wasser auswäscht, um das niedergefallene Iridiumsalz auszuziehen. Das so erhaltene citronengelbe Pulver wird jetzt in einer Retorte erhitzt, wornach das Platin als eine graue, weiche, schwammige Masse (daher Platinschwamm genannt) zurück bleibt, die nun auf verschiedene Art in die dicht zusammenhängende Form gebracht werden kann, worunter nachstehende Methode die vorzüglichste ist, da das Platin mit keinem andern Metalle mehr in Berührung kömmt, nämlich: Das pulverige Platin wird mit Terpenthinöhl zu einem festen Teig angemacht, und in eine hölzerne Form fest eingestampft, diese nun einer heftigen Hitze ausgesetzt, wo nach Verbrennung der Form das Platin zusammen schweifst, das dann durch Hämmern u. s. w. weiter verarbeitet wird.

§. 429. Das Platin zeichnet sich durch nachfolgende Eigenschaften aus: Es besitzt eine weifse, ins Stahlgraue übergehende Farbe, einen starken Metallglanz, ein spec. Gewicht von 21,235 *), ist härter als

*) Jedoch bleibt es sich nicht gleich, indem es nach dessen verschiedener Reinheit, und je nachdem es mehr oder weniger gehämmert wurde, bald gröfser, bald kleiner sich

Kupfer, aber weicher als Eisen, zeigt ferner ein dichtes Gefüge, und eine sehr grofse Streck- und Dehnbarkeit; an der Luft bleibt es ganz unverändert, so auch im Wasser, schmilzt im Ofenfeuer nicht, läfst sich aber in der Weifsglühhitze schweifsen, und kann nur durch Knallgasgebläse oder den electrischen Funken geschmolzen werden; die Säuren haben gleichfalls keine Wirkung auf dieses Metall, das sich daher nur im Königswasser auflöst; die Auflösung hat eine dunkelrothe Farbe, schmeckt metallisch ekelhaft, färbt die Haut braun, setzt nach dem Abdampfen eine rothbraune crystallinische Salzmasse ab, die nach Verjagung des Crystallwassers schwarzbraun erscheint, und nun Platinperchlorid ist, sich im Wasser und Alkohol wieder leicht auflöst, durch stärkeres Erhitzen entweicht ein Theil Chlor, wornach Platinprochlorid in Gestalt eines graugrünen Pulvers zurück bleibt, welches nicht allein im Wasser unlöslich ist, sondern sich auch nicht mit selbem netzen läfst; es löst sich nur in Salzsäure und Königswasser auf, wird durch stärkere Hitze vollends zersetzt, indem alles Chlor entweicht, und reines Platin zurück läfst. Durch gelinde Digestion mit Aetzkalilauge wird das Platinprochlorid zersetzt, und ein Oxydulhydrat (jedoch nicht ganz von der Chlor-Verbindung frey) in Gestalt eines schwarzen Pulvers abgeschieden, das durch gelindes Erhitzen Platinoxydul als ein schmutzig grünes Pulver hinterläfst, das durch weitere Erhitzung ganz zersetzt, in Säuren schwer, in Alkalien aber leichter löslich ist.

Jene schwarze, pulverige, in Säuren unlösliche Substanz, die *Döbereiner* Platinsuboxyd nannte, *Zeise* für eine besondere Verbindung von Platin, Kohlen- und Sauerstoff hielt, und welche die besondere Eigenschaft besitzt, mit Weingeist befeuchtet zu erglühen und Essigsäure zu entwickeln, ist nach *Justus Liebig* (*Geigers* Magazin für Pharm. 29. B. S. 161) nichts anders, als

---

zeigt; ganz reines Platin soll ein spec. Gewicht von 23,543 besitzen.

höchst feinzertheiltes Platin, nun Platinschwarz genannt. *Zeise* hat dagegen eine neue Verbindung des Platinchlorids mit Doppelkohlen-Wasserstoff entdeckt, die er entzündliches Platinchlorid nennt, das mit andern Chloriden leicht entzündliche Doppelverbindungen liefert; selbes bildet sich, wenn man Platinchlorid in 10 Theilen Weingeist auflöset, diese Auflösung bis auf $\frac{1}{3}$ abdestillirt, wodurch sich ein schwarzes Pulver absondert, und die über selbem befindliche Flüssigkeit vorsichtig abgedampft, gibt die unreine Verbindung, welche durch neuerliches Auflösen in Wasser und Abdampfen in luftleerem Raume das reine entzündliche Platinchlorid liefert (siehe *Poggendorf's* Annalen 1831 4. Stück S. 497).

§. 430. Die Alkalien schlagen aus der Platinsolution nicht das Oxyd dieses Metalls heraus, sondern es bilden sich Doppel-Salze, oder nach *Berzelius* Doppelchloride; und zwar bringt Kali und Ammoniak einen citronengelben, im Wasser nur schwer löslichen Niederschlag hervor, der durch die Glühhitze zersetzt wird, wornach, wenn selber Platinsalmiak (Ammoniumplatinchlorid nach *Berzelius*) war, nur wie gesagt, schwammiges Platin, im andern Falle aber dieses mit Kaliumchlorid gemengt, zurück bleibt. Natron und dessen Salze bringen in der Platinsolution keinen Niederschlag hervor, da das hierdurch entstehende Doppelsalz im Wasser auflöslich ist, das nach erfolgter Abdampfung crystallisirt erhalten werden kann; wegen diesem besondern Verhalten braucht man auch die *) Platinauflösung, um Kali- und Natronsalze von einander zu unterscheiden und ersteres zu entdecken. Platinoxyd kann daher nur erhalten werden, wenn man schwefelsaures Platinoxyd — dieses durch Zersetzung des salzsauern Platinoxydes mit Schwefelsäure, darauffolgendes Verdampfen der frey werdenden Salzsäure und Wiederauflösen dargestellt — durch salpetersauern Baryt zersetzt, und das hierdurch erhaltene salpeter-

*) Und zwar bei Analysen der geistigen Auflösung des salzsauern Platins.

saure Salz durch Natron, aber nicht gänzlich zerlegt, dann das ausgeschiedene Hydrat gelinde erhitzt. Es erscheint als schwarzes, geschmackloses Pulver, das mit Wasser ein dunkelrothes Hydrat gibt, in höherer Temperatur zersetzt wird, mit Säuren Salze gibt, sich aber auch als Säure verhält, sonach wie auch das Chlorid leicht Doppelsalze liefert, worunter das salzsauere Platinoxyd-Natron (oder das Platinnatrium-Chlorid) — welches so wie dieselbe Verbindung des Goldes dargestellt wird — als Arzneymittel versucht wurde. Sonst ist das Platin in chemischer Hinsicht aufser der Anwendung der Auflösung als Reagens, noch als Material zu Schmelz- und Abdampfgefäfsen merkwürdig, da es nicht allein höchst unschmelzbar ist, sondern auch der Einwirkung von Säuren widersteht, jedoch dürfen keine Substanzen darin behandelt werden, die Chlor entwickeln, oder die nach der Operation Schwefel, Phosphor (Seite 438) oder Metalle zurück lassen, da das Platin mit den benannten Stoffen sogleich zusammen schmilzt, wornach der Tiegel *durchlöchert*, oder sonst unbrauchbar wird; selbst Alkalien greifen in der Glühhitze das Platin an, und oxydiren dasselbe, daher diese, so wie auch dessen Verbindungen mit Salpetersäure darin gleichfalls nicht anhaltend erhitzt werden dürfen; noch ist zu bemerken, dafs auch die Berührung der äufsern Fläche der Platinschmelzgefäfse mit metallischen Substanzen und mit Kohle vermieden werden mufs, weil die Asche der letztern gleichfalls nach und nach auf das Platin einwirkt, weswegen es gut ist, jene in einen hessischen Tiegel, und selbe im glühenden Zustande nicht an Orte zu stellen, wo möglicher Weise Bley, Arsenik, Phosphor, Schwefeldämpfe etc. vorhanden seyn können.

Die besondere Eigenschaft des Platinschwammes, durch Hydrogengas ins Glühen zu gerathen und letzteres dann zu entzünden, ist schon Seite 109, wie auch

die Anwendung desselben bei Analysen gleichfalls schon Seite 339 erwähnt.

2. *Silber.*

§. 431. Das Silber (*Argentum Luna*) ist eines der ältest bekannten Metalle, und gleichsam der Maßstab des Werthes aller im gemeinen Leben nothwendigen Gegenstände; in Bezug seines Vorkommens in der Natur, seiner hüttenmännischen Gewinnung, Reinigung und als Handelswaare ist das Nöthige im 1. Bande S. 152 u. s. f. abgehandelt. Da selbst dem cuppellirten Silber noch Spuren von Gold, Kupfer oder Bley beigemengt sind, so verschafft man sich nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe folgendermassen reines Silber:

Eine Unze cuppellirtes Silber wird in 2 Unzen oder in einer hinreichenden Menge verdünnter Salpetersäure aufgelöst, und der klaren Flüßigkeit so lange eine Kochsalzflüßigkeit zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, den man gut mit destillirtem Wasser auswäscht, und bei gelinder Wärme im Schatten trocknet. Hierauf werden 3 Unzen kohlensaures Kali in einem irdenen Schmelztiegel zum Fluße gebracht, und dann das Hornsilber eingetragen; nachdem man Alles noch durch eine Viertelstunde im Feuer erhalten hat, läßt man den Tiegel erkalten, und bewahrt das am Boden befindliche Silber auf.

Um nach dieser Angabe reines Silber zu erhalten, ist Folgendes zu beobachten:

a) Zur Auflösung kann man jedes alte Silber von Münzen oder Geräthschaften verwenden; man übergießt es am besten zuerst mit 2 Theilen verdünnter Salpetersäure von 1,200 spec. Gew., und unterstützt die Auflösung mit gelinder Wärme, besonders wenn man das Silber in größeren Stücken anwendet, welche Operation man sonach vortheilhaft in einem im Sandbade befindlichen Kolben vornimmt; bemerkt man keine Gasentwicklung mehr, und ist noch unaufgelöstes Silber vorhanden, so setzt man in kleinen Portionen Salpetersäure zu; jedoch muß nach

beendeter Auflösung noch immer eine kleine Quantität Silber vorhanden, um versichert zu seyn, dafs keine überschüfsige Säure anwesend ist, weswegen, wenn letzteres der Fall ist, wieder etwas Silber zugegeben werden mufs. Sollten sich während der Auflösung rothe Dämpfe entwickeln, so mufs erwärmtes Wasser zugesetzt werden, um die Säure wieder zu verdünnen. Hat man reine Salpetersäure angewendet, so ist die Auflösung klar, im Gegentheile entsteht ein Niederschlag von Chlorsilber oder schwefelsauerm Silberoxyd, welchen man aber nicht abzusondern braucht, sondern man verdünnt die Solution nach Entfernung des ungelösten Silbers mit 5—6facher Menge destillirtem Wasser, und nimmt die Zersetzung mit der reinen Kochsalzlösung sogleich vor.

b) Das niedergefallene Hornsilber sammelt man auf ein Filtrum, süfst es gut mit warmem Wasser aus, und trocknet es recht scharf.

c) Zur Reduction des Hornsilbers wählt man einen guten Graphit- (Ypser- oder Passauer-) Tiegel, und füllt ihn nur bis auf ⅓ seines Rauminhaltes mit dem kohlensauern Kali an, damit wegen des entstehenden Aufschäumens die Masse nicht überschäume und die Operation störe.

d) Das Hornsilber darf nicht eher eingetragen werden, als *bis das kohlensaure* Kali in glühenden Flufs gekommen ist, weil sonst leicht ein Theil des Hornsilbers der Zersetzung entgeht; eben so mufs

e) Das Hornsilber in die Mitte des schmelzenden Kali's eingetragen werden, damit es von diesem sogleich zersetzt werde, nicht mit dem Tiegel in Berührung komme und durchfliefse, oder von selbem eingesaugt werde.

f) Das Umrühren nach jedesmaligem Eintragen geschieht mit einem Thonstabe, damit kein anderes Metall mit dem Silber in Berührung komme.

g) Die Operation wird so geleitet, dafs man zuerst gelindes Feuer gibt, um das kohlensaure Kali gleichförmig zu erhitzen, und später erst solches bis zum Flufse des letztern zu vermehren, wornach das Eintragen des Hornsilbers in kleinen Portionen geschieht; ist dieses vollendet, so wird der Tiegel bedeckt und noch durch eine halbe Stunde heftige Glühhitze angewendet, während welchem man öfters an selben klopft; man läfst nun Alles erkalten, zerschlägt dann den Tiegel, und entfernt die salzigen Theile durch Auslaugen vom Silber. — In Ermanglung eines voll-

kommen feuerfesten Tiegels kann man das Hornsilber mit der doppelten Quantität scharf getrocknetem kohlensauerm Kali und ⅛ Kohlenpulver innig gemengt in ein Medicinglas bringen, so, dafs selbes von dem Gemenge bis etwas über die Hälfte angefüllt und möglichst fest eingedrückt ist; dieses stellt man in einen Tiegel, füllt die Zwischenräume zwischen diesem und jenem mit Sand aus, und gibt nun allmälig verstärktes Feuer bis zum heftigen Glühen des Tiegels, worin man solchen durch eine halbe Stunde und darüber erhitzt, und darauf wie vorhin verfährt.

§. 432. Erklärung. Das Silber und das vorhandene Kupfer, wird, wie später näher beschrieben, auf Kosten der Salpetersäure oxydirt und aufgelöst; kömmt nun aufgelöstes Kochsalz hinzu, so ist dieses entweder salzsaures Natron oder Natriumchlorid; im erstern Falle geht die Salpetersäure des Silbersalzes an das Natron des Kochsalzes über, wornach Salzsäure und Silberoxyd in Berührung kommen, die wieder Bestandtheile gegenseitig abgeben, nämlich das Hydrogen der erstern und das Oxygen des letztern bilden Wasser, demnach Chlor und Silber zu Hornsilber sich vereinigen; oder ist das Kochsalz auch in der Auflösung Natriumchlorid, so gibt dieses sein Chlor an das Silber, und letzteres dagegen Oxygen an das Natrium ab, wodurch gleichfalls Natron gebildet wird, und womit sich nun die vorhandene Salpetersäure vereinigt. Nur nach der ältern Theorie über die Salzsäure ist das Hornsilber salzsaures Silberoxyd, das sich im Wege der doppelten Wahlverwandtschaft aus den oben besagten in Berührung gebrachten Salzen gebildet hat. Kömmt nun Hornsilber mit kohlensauerm Kali in der Hitze zusammen, so wird nach letzterwähnter Ansicht unter Ausscheidung der Kohlen-, die Salzsäure des Hornsilbers an das Kali übergehen, während das Silberoxyd frey wird, und in der Hitze den Sauerstoff verliert; nach der nun fast allgemeinen Annahme zersetzen sich Silberchlorid und Kali, die in der Hitze auf einander wirken, gegenseitig so, dafs Kaliumchlorid und Silberoxyd gebildet wird, welch letzteres aber im Verlaufe der

Operation wieder reducirt wird, so, dafs Oxygen entweicht und Silber zurückbleibt; demnach ein geringer Zusatz von Kohle die Reduction begünstigt.

Enthielt das Silber Gold, so bleibt dieses, als in der Salpetersäure unlöslich, zurück; das Kupfer wird durch das Kochsalz nicht gefällt, und das etwa zugleich gebildete Hornbley bleibt zum Theil in der verdünnten Lauge zurück, löset sich im Waschwasser auf, schmilzt zum Theil mit dem Kali in der Hitze zusammen, sonach wird in jedem Falle reines Silber erhalten.

Man kann das Hornsilber auch auf nassem Wege folgendermassen reduciren: Man bringt dasselbe in eine eiserne Pfanne, übergiefst es mit 6 — 10 Theilen etwas mit Salzsäure angeschärftem Wasser — noch besser aber demselben Kochsalz zugesetzt — legt, um das Gefäfs mehr zu schonen, und um die Berührungs-Puncte zu vermehren, einige eiserne Nägel hinein, und kocht dieses längere Zeit hindurch unter häufigem Umrühren, wo sich durch Einwirkung dieser Substanzen salzsaures Eisenoxyd bilden und Silber in fein pulverigem Zustande fällen wird, das dann, nachdem die Nägel herausgenommen, auf ein Filtrum gesammelt, gut ausgesüfst etc. wird; jedoch ist es meist noch mit etwas Hornsilber, das der Reduction entging, gemengt, welches sonach bei erfolgender Auflösung des Silbers in Salpetersäure zurückbleibt.

§. 432. Silber läfst sich noch auf nachstehende zwey Methoden vom Kupfer etc. reinigen: a) Man löset, wie vorbeschrieben, Silber in verdünnter Salpetersäure auf, läfst aber letztere etwas vorwalten, verdünnt die Auflösung noch mit 2 — 3 Theilen destillirtem Wasser, und stellt in selbe blanke Kupferplatten, an welche sich das regulinische Silber gleichsam stalactitisch anhängt, das Kupfer aber hierfür auflösen wird; wenn sich kein Silber mehr absondert, sonach eine Probe der klaren Flüfsigkeit, mit Kochsalzauflösung versetzt, nicht mehr getrübt wird, so nimmt man die Kupferbleche heraus, streift alles anhängende Silber wohl ab, sammelt die-

ses auf ein Filtrum, läfst die salpetersaure Kupferoxyd-Lösung — welche man zu andern Zwecken benützen, entweder durch kohlensaures Kali, wo man kohlensaures Kupferoxyd und Salpeter erhält, oder mit der aus der Menge des erhaltenen Silbers berechneten Quantität Schwefelsäure versetzt, einer Destillation unterwerfen kann, um verdünnte Salpetersäure und Kupfervitriol zu gewinnen — ablaufen, und süfst solches oftmals mit heifsem Wasser aus, um alles anhängende Kupfersalz zu entfernen, demnach das letzte Wasser ganz ungefärbt ablaufen, und mit Ammoniak versetzt, nicht mehr blau werden darf; um das etwa zufällig von der zerfressenen Platte beigemengte Kupfer zu entfernen, digerirt man selbes mit verdünnter Essigsäure in einem Glaskolbchen, und zwar, wenn nöthig, mit öfter erneuerter Säure, bis auch diese nichts mehr aufnimmt, wornach man das Silber nochmals mit heifsem Wasser im Kolben auswäscht u. s. w. Diese Methode gründet sich darauf, dafs aus einer Silberlösung durch Kupfer (nach S. 166) alles Silber gefällt, und dieses hierfür aufgelöset wird.

b) Zerstückeltes Silber wird in einem Glaskolben oder geräumigen Porzellänschale, die in ein Sandbad unter einem gut ziehenden Schornstein gebracht worden, mit 2 – 3 Theilen Vitriolöhl, das zuvor mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser verdünnt wurde, übergossen, und nun allmälig bis zum gelinden Kochen erhitzt, in welchem man den Inhalt unter öfterm Umrühren so lang erhält, bis alles Metall zerfressen ist, und sich keine schweflige Säure mehr entwickelt; die rückbleibende Salzmasse wird nun mit 10 — 12 Theilen destillirtem Wasser verdünnt, in einen starken kupfernen Kessel mit Einlegung von Kupferstücken, oder wenn man erstern ganz schonen will, in ein Porzellängefäfs gebracht, die Kupferplatten eingestellt, und so lang erhitzt, bis alles Silber aus der Auflösung gefällt, diese sonach mit Kochsalzlösung versetzt, keinen Niederschlag mehr gibt. Das pulverige Silber wird nun gleichfalls auf ein Fil-

trum gebracht, und, wie vorhin beschrieben, behandelt; die von selbem abgeschiedene blaue Flüfsigkeit wird dann durch Abdampfen auf Kupfervitriol benützt (siehe auch 1. Band S. 165). Diese Methode gründet sich darauf, dafs Silber und so auch das vorhandene Kupfer auf Kosten der concentrirten Schwefelsäure oxydirt, sonach auch, wie später angegeben, aufgelöst, welches gebildete schwefelsaure Silberoxyd durch das zugesetzte Kupfer wieder zersetzt wird, daher Silber regulinisch gefällt, schwefelsaures Kupferoxyd gebildet, und dieses sonach benützt werden kann; übrigens liefse sich auch das schwefelsaure Silberoxyd durch Kochsalzlösung zersetzen, und das gebildete zu Boden fallende Hornsilber auf eine der vorbeschriebenen Methoden auf reines Silber benützen; in der über jenem befindlichen Flüfsigkeit wäre dann schwefelsaures Natron mit schwefelsauerm Kupferoxyd gemengt, enthalten.

Uebrigens könnte man auch die salpeter- oder schwefelsaure Silber-Solution bis zur Trockenheit abdampfen, das erhaltene Salz in einem Tiegel nach und nach erhitzen, bis endlich alle Säure zersetzt, und das Silber reducirt worden ist, welches dann durch Digeriren mit concentrirter Essigsäure etc. gereiniget werden könnte; jedoch ist diese Methode mit vieler Dampfentwicklung verbunden.

§. 433. Das Silber zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus: Es besitzt eine eigenthümlich hellweifse Farbe, einen starken Metallglanz, ein dichtes Gefüge, gröfsere Härte als Gold, aber etwas mindere Dehn- und Streckbarkeit, jedoch ist letztere noch so grofs, dafs ein Gran Silber sich zu einem 400 Fufs langen Draht ausziehen, und dieses sich auch zu den feinsten Blättchen schlagen läfst; seiner grofsen Elasticität wegen hat es auch einen hellen Klang; sein specifisches Gewicht ist 10,522; sonst bleibt es in reiner Luft, so auch im Wasser unverändert, schmilzt erst bei ungefähr 22 Wedgewood, nimmt in diesem Zustande nach den Versuchen von *Lucas* und *Gay-Lussac* aus der

Luft Sauerstoff auf, den es wieder während dem Erkalten und Festwerden fahren läfst; übrigens kann es nur durch eine heftig electrische Entladung oder eine durch Brennspiegel hervorgebrachte Hitze verflüchtiget und oxydirt werden.

Die Salpetersäure hat im verdünnten Zustande, und ohne Beihülfe der Wärme Wirkung auf das Silber, indem sie solches unter Ausscheidung von oxydirtem Stickgas oxydirt, welches Silberoxyd sich dann in der übrigen Salpetersäure auflöst; wendet man aber concentrirtere Säure oder Wärme an, so geschieht die Auflösung viel schneller und unter häufiger Entwicklung von Salpetergas, das sich in Berührung der Atmosphäre in salpetrige Säure verwandelt; in diesem Falle kann die Auflösung auch eine grünlichte Farbe von beigemengter untersalpetriger Säure annehmen, die aber durch weiteres Erhitzen, oder nach erfolgter Verdünnung wieder verschwindet. Die Schwefelsäure hat in concentrirtem Zustande, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig und in geringem Grade schneller und heftiger aber mit Hülfe der Wärme Wirkung auf das Silber, wobei unter Entwicklung von schwefliger Säure das Silber oxydirt, und von der übrigen Schwefelsäure aufgenommen wird, welche Auflösung nach dem Erkalten eine weifse strahlige Salzmasse bildet, die sich im Wasser vollkommen auflöst. Löst man Salpeter in Schwefelsäure auf, so hat die hierdurch erhaltene Flüfsigkeit die Eigenschaft, Silber aufzulösen, wefswegen sie auch *Keirs* Königinwasser heifst. Die Salzsäure hat fast keine Wirkung auf das Silber, denn nur nach längerer Digestion wird dieselbe silberhältig seyn; je unreiner übrigens die Säure und das Metall ist, um so mehr wird letzteres von ersterer aufgenommen; selbst Kochsalzlösung über Silberpulver digerirt, nimmt von selbem etwas auf.

Die Reinheit des Silbers überhaupt, und so auch des zum Ueberziehen der Pillen etc. verwendeten sogenannten Blattsilbers (1. B. S. 155) ergibt sich aus dessen Eigenschaften, besonders

aus den im 1. Bande S. 154 angegebenen Kennzeichen, es mufs sich nämlich in reiner verdünnter Salpetersäure ohne Rückstand auflösen, die Auflösung wasserhell seyn, darf weder mit eisenblausauerm Kali einen röthlichten Niederschlag, von Kupfer herrührend, noch mit schwefelsauerm Silberoxyd einen weifsen Präcipitat, der Bleyvitriol wäre, hervorbringen.

Silber und Sauerstoff.

§. 434. Man kennt nur ein *) Silberoxyd, das sich, wie gesagt, beim Verbrennen des Silbers — was mit grünlichtem Lichte erfolgt — unter Beihülfe einer grofsen Hitze, und bei Einwirkung der Salpeter- und Schwefel-Säure auf das Metall bildet; wenn man demnach aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd mit Kali- oder Natronlauge, oder mit Kalkwasser versetzt, so wird dieses Oxyd ausgeschieden, das getrocknet ein dunkelgraubraunes geschmackloses Pulver darstellt, das noch feucht Kohlensäure aus der Luft anzieht, im Wasser in geringer Menge löslich ist, welche Auflösung alkalisch reagirt; dem Lichte ausgesetzt, dann in der Hitze wird es reducirt, und bildet mit Säuren Salze, die, dem Lichte ausgesetzt, violet, und durch Schwefelwasserstoff schwarz gefärbt werden; auch von Ammoniak wird es aufgenommen.

§. 435. Silber und Chlor. Das Silberchlorid, gewöhnlich Hornsilber genannt, kömmt in der Natur als Silberhornerz gebildet vor, und erzeugt sich durch die Kunst immer, wenn Silber mit Chlor, oder Silbersalze mit Salzsäure und dessen Verbindungen, so auch wenn Silberoxyd mit salzsauern Salzen in Berührung kommen, wornach sich ein wei-

*) Das sogenannte Silberhyperoxyd, welches sich bildet, wenn man eine *Volta*'sche Säule durch Silbersalzlösungen schliefst, wo sich am positiven Pole glänzend graue Nadeln, am negativen Leiter aber Silber abscheidet, ist nicht rein, sondern enthält noch eine geringe Menge Salpetersäure chemisch gebunden; eine ähnliche aber nicht crystallinische Verbindung erhält man durch Zersetzung des schwefelsauern Silberoxydes auf gleiche Weise.

lses, käseartig aussehendes, geschmackloses, im Wasser unauflösliches Pulver absetzt, das dem Lichte ausgesetzt, Anfangs violet, zuletzt auch ganz schwarz wird *), in höherer Temperatur schmilzt, und nach dem Erkalten eine durchscheinend graue hornartige Masse darstellt, die sich schneiden, und bei stärkerer Hitze ganz verflüchtigen läfst; in concentrirter Salzsäure und Ammoniak ist das Hornsilber löslich, aus welch ersterm es sich durch Verdünnung und Crystallisation abscheiden läfst; zersetzt wird es durch Alkalien auf trockenem, und durch Metalle auf nassem Wege, indem sich das Silber hierdurch in regulinischem Zustande ausscheidet, mit mehreren Chloriden geht es in Verbindung, und liefert Doppelchloride, insbesondere wird es von der Kochsalzlösung aufgenommen, welche Auflösung nach dem Verdunsten Würfeln absetzt.

§. 436. Schwefel und Silber vereinigen sich sehr leicht, und letzteres läuft von Schwefeldämpfen Anfangs dunkelgelb, zuletzt ganz schwarz an; sonst kann diese Verbindung unmittelbar, indem man in schmelzenden Schwefel Silber einträgt, oder auch mittelbar erhalten werden, wenn man Silbersalze durch Schwefelwasserstoff zerlegt; in der Natur kömmt diese Verbindung als Glaserz gebildet vor; die künstliche bildet eine weiche, schwarzgraue, unlösliche Masse, die leicht schmilzt, und nur schwer durch anhaltendes Rösten den Schwefel, leichter aber an andere Metalle abgibt.

---

*) Bisher glaubte man allgemein, die Schwärzung käme von einem veränderten Cohäsionszustande des Hornsilbers, durch das Licht hervorgebracht, her; jedoch nach *Fischers* und *Wetzlar's* (siehe *Schweiggers* Jahrbuch für Chemie und Physik, 22. B. S. 466 und 23. B. S. 94) entweicht hierbei Chlor und eine niedere Chlorverbindung bleibt zurück, welche sich dann durch mehrere veränderte Eigenschaften von dem ungefärbten Chlorsilber unterscheiden soll.

Blaustoff und Silber vereinigen sich beim Zusammenkommen des Silberoxydes oder eines Salzes mit Blausäure, oder wenn man blausaures Kali durch salpetersaures Silberoxyd zersetzt, wo ein weifser, käseartiger Niederschlag erfolgt, der geschmacklos, im Wasser unlöslich, in der Hitze zersetzbar ist, und mit andern Cyaniden, selbst mehreren andern Salzen z. B. Silbersalpeter etc. Doppelverbindungen liefert; durch Wasserstoffsäuren wird die Blausäure ausgeschieden.

§. 437. Von den übrigen Verbindungen des Silbers sind noch folgende merkwürdig:

a) Knallsilber. Man unterscheidet zweyerley Arten desselben, nämlich das *Berthollet*- und das *Brugnatell*'sche Knallsilber; ersteres wird erhalten *), wenn man das durch Kalkwasser frisch gefällte, und ausgewaschene Silberoxyd mit so viel Aetzammoniakflüfsigkeit übergiefst, dafs ein nur ganz dünner Brey entsteht, dem man etwas Alkohol oder Aether zusetzt, dann dem freywilligen Verdampfen überläfst, oder nach 24 Stunden die Flüfsigkeit abgiefst, und diese eintrocknen, Alles aber ohne Anwendung künstlicher Wärme der Trocknung überläfst; bei Darstellung desselben ist die allergröfste Vorsicht anzurathen; es dürfen nämlich nur einige Grane in Arbeit genommen, die Digestion nie in einem Glasgefäfse, sondern am besten in einem silbernen Löffel vorgenommen werden; die Ueberleerung in andere Gefäfse ist jederzeit mit grofser, und selbst mit Lebensgefahr verknüpft; denn dieses Präparat detonirt selbst durch die geringste Reibung oder Berührung, was bei dem aus der ammoniakalischen Flüfsigkeit sich absetzenden Knallsilber selbst noch ganz nafs erfolgt. — Dieses Präparat — wie man gewöhnlich annimmt, aus Silberoxyd und Ammoniak

*) Auch dadurch wird Knallsilber gebildet, dafs man Hornsilber in Ammoniak auflöset, und in diese Auflösung so lange Stückchen reines Aetzkali gibt, bis kein Brausen mehr erfolgt, den Niederschlag dann wie oben vorsichtig behandelt.

bestehend — bildet ein schwarzgraues geruchloses Pulver, das wie gesagt, durch Berührung, Reibung, Druck, Erwärmung etc. detonirt, wobei Silber, Wasser und Stickgas ausgeschieden werden. Wie bei Zersetzung solch kleiner Quantitäten so heftige Wirkungen erfolgen können, bleibt noch immer räthselhaft.

Das *Brugnatelli*'sche oder *Howard*'sche Knallsilber wird erhalten, wenn man 1 Theil gepulverten Höllenstein in 5 Theilen Alkohol auflöst, und zu dieser Auflösung 5 Theile concentrirte Salpetersäure und noch $1\frac{1}{2}$ Theil Alkohol zusetzt; die Flüfsigkeit geräth alsobald ins Sieden, es entwickeln sich häufige Dämpfe, darunter auch Salpeteräther, während sich selbe trübt, und weifse Flocken absondert; bemerkt man, dafs diese sich nicht weiter vermehren, so setzt man dem Fluidum alsogleich eine grofse Menge destillirtes Wasser zu, damit sich selbes abkühle, das dann, wenn sich der Niederschlag abgesondert hat, ab-, und destillirtes Wasser aufgegossen wird, um den Präcipitat auszuwaschen, den man nun auf ein Filtrum sammelt und vorsichtig trocknet. Bei Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol werden beide zersetzt, mehrere Gasarten und auch Salpeteräther gebildet, die sämmtlich entweichen, zu gleicher Zeit erzeugt sich aus den Bestandtheilen obiger Stoffe eine aus Kohlen-, Stick- und Sauerstoff bestehende Verbindung, der man den Namen cyanige oder Knall-Säure (S. 523) gegeben hat, die sich dann mit dem Silberoxyd verbindet, wornach dieses Präparat knallsaures Silberoxyd ist; oder aus der Verbindung der cyanigen Säure mit einem Antheil Silberoxyd entsteht eine besondere Zusammensetzung, die man Silberknallsäure (S. 524) heifst, welche in weiterer Verbindung knallende Salze, und demnach mit einer entsprechenden Quantität Silberoxyd auch silberknallsaures Silberoxyd bildet.

Auch bei Darstellung dieser Verbindung ist die höchste Vorsicht zu gebrauchen, und besonders nöthig, dafs man nur eine

geringe Quantität anfertige, und die Operation in einem geräumigen Gefäfse, damit nichts überlaufe, vorgenommen werde; weiters, dafs man während der Bereitung mit einem brennenden Lichte nicht in die Nähe komme, sonst entzünden sich die ausgeschiedenen Aetherdämpfe; ferner, dafs die Flüfsigkeit nicht mit einem harten Körper, sondern nur mit einem weichen Hölzchen umgerührt werde, weil oftmals das ganze ausgeschiedene Knallsilber explodirt; nicht minder mufs man sich hüten, das Filtrum, worauf das Trocknen geschieht, zu reiben oder zu stossen, was schon sehr traurige, oft mit dem Tode oder dem Verluste von Gliedmassen verbundene Folgen hatte; vorzüglich ist auch davor zu warnen, dieses Knallsilber ja nicht in Flaschen mit Stöpseln versehen, oder in Schachteln mit aufgesetzten Deckeln aufzubewahren, da sehr leicht etwas im Halse der erstern bleiben, oder zwischen die Fugen der letztern kommen könnte, wo dann eine Explosion unvermeidlich ist; am besten geschieht die Aufbewahrung in offenen Papierkapseln, oder in kleinen Zuckergläsern nur leicht mit Papier bedeckt an einem ruhigen und finstern Orte.

Selbes bildet ein weifses crystallinisches Pulver, hat einen metallisch bitterlichen Geschmack, wirkt giftig, löst sich in 36 Theilen siedendem Wasser auf; dem Lichte und der Luft ausgesetzt, schwärzt es sich, und zersetzt sich, wie schon gesagt, durch Druck, Reibung, Erwärmung, wie auch durch Uebergiefsen mit concentrirter Schwefelsäure. Mit dem 40fachen Gewichte Kupferoxyd gemengt verliert es die verpuffenden Eigenschaften.

§. 438. b) Salpetersaures Silberoxyd, Silbersalpeter (*Nitras argenti*, *Argentum nitricum*). Um selbes darzustellen, wird, wie bereits bei Darstellung des reinen Silbers beschrieben, hier jedoch reines Silber in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, die durch Absetzen und Abseihen geklärte Flüfsigkeit nun durch gelindes Abdampfen in einem Glas- oder Porzellängefäfse, bis zum Crystallisationspuncte abgedampft, dann das Gefäfs wohl bedeckt an einen kühlen und ruhigen Ort gestellt, damit nicht undeutliche gefärbte Crystalle erhalten werden, die man auf eine Porzellänschale

bringt, die anhängende Flüfsigkeit ablaufen läfst, dann gleichfalls bedeckt, und vor dem Lichte geschützt aufbewahrt. Dieses Salz bildet ungefärbte, durchsichtige, 4 oder 6seitige tafelförmige Crystalle, die einen metallisch-bittern, widerlichen Geschmack besitzen, ätzend und giftig wirken, an der Luft unverändert bleiben, dem Lichte ausgesetzt aber sich schwärzen, schon in gleichen Theilen kaltem, und noch weniger heifsem Wasser zu einer farbenlosen, die organischen Substanzen schwarz färbenden Flüfsigkeit*) sich auflösen; auch der Alkohol nimmt $\frac{1}{4}$ des Gewichtes von diesem Salze auf. Wird selbes einer höhern Temperatur ausgesetzt, so schmelzen die Crystalle, verlieren unter Aufblähen ihr Wasser, wornach das Salz in ruhigen Flufs kömmt, in welchem Zeitpuncte es, in Formen ausgegossen, nach dem Erkalten eine weifse, feste, strahlig crystallinische Masse, die den sogenannten Höllenstein, oder das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd bildet, darstellt: wird die Salzmasse weiters erhitzt, so entweicht die Salpetersäure in zersetztem Zustande, wornach Silberoxyd, und Falls die Hitze stark war, nur Silber zurück bleibt. Zersetzt wird die Silbersolution durch die fixen Alkalien, welche Silberoxyd ausscheiden; Ammoniak fällt das Silberoxyd-Ammoniak; mehrere Metalle führen das Silber in regulinischen

*) Dieserwegen wird sie auch gebraucht, um Wäsche u. dgl. unauslöschlich schwarz zu färben; zu diesem Zwecke löst man am besten Höllenstein in destillirtem Wasser auf, setzt etwas arabischen Gummischleim, und wenn man will, auch etwas Lampenrufs hinzu, taucht darauf die zu bezeichnende Stelle in kohlensaure Natronlösung, der man auch etwas arabischen Gummi zugesetzt hat, ein, trocknet darauf den Zeug, glättet und beschreibt ihn mit der vorbezeichneten Solution, läfst ihn nun der Luft, oder noch besser dem Lichte durch einen Tag ausgesetzt, und wäscht ihn dann aus; diese Bezeichnung kann durch kein Waschen herausgebracht werden.— Die Lösungen dürfen nur auf kurze Zeit vorräthig gehalten werden.

Zustand zurück, welches sich als graues Pulver abscheidet; viele Salze bewirken die Zersetzung des salpetersauern Silbers durch doppelte Wahlverwandtschaft, insbesondere geschieht dieses durch salz-, schwefel-, phosphor- und arseniksaure Salze; daher dessen Anwendung als Reagens*) (S. 323); sonst wird das crystallisirte und aufgelöste salpetersaure Silber als innerliches und äufserliches Arzneymittel angewendet, wobei aber zu bemerken ist, dafs es vegetabilischen Stoffen, besonders Extracten beigemengt, eine gänzliche Zersetzung erleidet, und Silber in feinzertheiltem Zustande ausgeschieden wird.

Um vorschriftsmäfsig das aufgelöste salpetersaure Silberoxyd, flüfsiges salpetersaures Silberoxyd (*Nitras argenti solutus*, *Argentum nitricum liquidum*, *Liquor argenti nitrici*) darzustellen, wird 1 Theil des crystallisirten Salzes in der doppelten*) Quantität Wasser aufgelöst, und selbe dann aufbewahrt.

Diese Auflösung stellt eine wasserhelle Flüfsigkeit von 1,275 spec. Gew. dar, die einen scharf metallischen Geschmack besitzt, die Haut und andere thierische Theile schwarz färbt, sich sonach ganz wie salpetersaures Silberoxyd verhält.

§. 439. c) Höllenstein, geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd (*Lapis infernalis*, *Nitras argenti fusus*, *Argentum oxydatum nitricum fusum*, *Causticum lunare*). Dieses Präparat war schon den Arabern bekannt, und *Angelus Sala* lehrte es gegen Ende des 16. Jahrhunderts bereiten.

Nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe

*) Die Niederschläge von den Reactionen können gesammelt und gelegentlich zur Reduction verwendet werden; auch die Filtra, der Rückstand bei Bereitung des Höllensteines etc. können zweckmässig verwendet werden.

*) Nach der bayerischen Pharmacopöe wird 1 Theil des crystallisirten Salzes in 19 Theilen Wasser aufgelöst.

bringt, die anhängende Flüfsigkeit ablaufen läfst, dann gleichfalls bedeckt, und vor dem Lichte geschützt aufbewahrt. Dieses Salz bildet ungefärbte, durchsichtige, 4 oder 6seitige tafelförmige Crystalle, die einen metallisch-bittern, widerlichen Geschmack besitzen, ätzend und giftig wirken, an der Luft unverändert bleiben, dem Lichte ausgesetzt aber sich schwärzen, schon in gleichen Theilen kaltem, und noch weniger heifsem Wasser zu einer farbenlosen, die organischen Substanzen schwarz färbenden Flüfsigkeit*) sich auflösen; auch der Alkohol nimmt $\frac{1}{4}$ des Gewichtes von diesem Salze auf. Wird selbes einer höhern Temperatur ausgesetzt, so schmelzen die Crystalle, verlieren unter Aufblähen ihr Wasser, wornach das Salz in ruhigen Flufs kömmt, in welchem Zeitpuncte es, in Formen ausgegossen, nach dem Erkalten eine weifse, feste, strahlig crystallinische Masse, die den sogenannten Höllenstein, oder das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd bildet, darstellt: wird die Salzmasse weiters erhitzt, so entweicht die Salpetersäure in zersetztem Zustande, wornach Silberoxyd, und Falls die Hitze stark war, nur Silber zurück bleibt. Zersetzt wird die Silbersolution durch die fixen Alkalien, welche Silberoxyd ausscheiden; Ammoniak fällt das Silberoxyd-Ammoniak; mehrere Metalle führen das Silber in regulinischen

*) Dieserwegen wird sie auch gebraucht, um Wäsche u. dgl. unauslöschlich schwarz zu färben; zu diesem Zwecke löst man am besten Höllenstein in destillirtem Wasser auf, setzt etwas arabischen Gummischleim, und wenn man will, auch etwas Lampenrufs hinzu, taucht darauf die zu bezeichnende Stelle in kohlensaure Natronlösung, der man auch etwas arabischen Gummi zugesetzt hat, ein, trocknet darauf den Zeug, glättet und beschreibt ihn mit der vorbezeichneten Solution, läfst ihn nun der Luft, oder noch besser dem Lichte durch einen Tag ausgesetzt, und wäscht ihn dann aus; diese Bezeichnung kann durch kein Waschen herausgebracht werden.— Die Lösungen dürfen nur auf kurze Zeit vorräthig gehalten werden.

Zustand zurück, welches sich als graues Pulver abscheidet; viele Salze bewirken die Zersetzung des salpetersauern Silbers durch doppelte Wahlverwandtschaft, insbesondere geschieht dieses durch salz-, schwefel-, phosphor- und arseniksaure Salze; daher dessen Anwendung als Reagens *) (S. 323); sonst wird das crystallisirte und aufgelöste salpetersaure Silber als innerliches und äufserliches Arzneymittel angewendet, wobei aber zu bemerken ist, dafs es vegetabilischen Stoffen, besonders Extracten beigemengt, eine gänzliche Zersetzung erleidet, und Silber in feinzertheiltem Zustande ausgeschieden wird.

Um vorschriftsmäfsig das aufgelöste salpetersaure Silberoxyd, flüfsiges salpetersaures Silberoxyd (*Nitras argenti solutus*, *Argentum nitricum liquidum*, *Liquor argenti nitrici*) darzustellen, wird 1 Theil des crystallisirten Salzes in der doppelten *) Quantität Wasser aufgelöst, und selbe dann aufbewahrt.

Diese Auflösung stellt eine wasserhelle Flüfsigkeit von 1,275 spec. Gew. dar, die einen scharf metallischen Geschmack besitzt, die Haut und andere thierische Theile schwarz färbt, sich sonach ganz wie salpetersaures Silberoxyd verhält.

§. 439. c) Höllenstein, geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd (*Lapis infernalis*, *Nitras argenti fusus*, *Argentum oxydatum nitricum fusum*, *Causticum lunare*). Dieses Präparat war schon den Arabern bekannt, und *Angelus Sala* lehrte es gegen Ende des 16. Jahrhunderts bereiten.

Nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe

*) Die Niederschläge von den Reactionen können gesammelt und gelegentlich zur Reduction verwendet werden; auch die Filtra, der Rückstand bei Bereitung des Höllensteines etc. können zweckmässig verwendet werden.

*) Nach der bayerischen Pharmacopöe wird 1 Theil des crystallisirten Salzes in 19 Theilen Wasser aufgelöst.

bringt, die anhängende Flüfsigkeit ablaufen läfst, dann gleichfalls bedeckt, und vor dem Lichte geschützt aufbewahrt. Dieses Salz bildet ungefärbte, durchsichtige, 4 oder 6seitige tafelförmige Crystalle, die einen metallisch-bittern, widerlichen Geschmack besitzen, ätzend und giftig wirken, an der Luft unverändert bleiben, dem Lichte ausgesetzt aber sich schwärzen, schon in gleichen Theilen kaltem, und noch weniger heifsem Wasser zu einer farbenlosen, die organischen Substanzen schwarz färbenden Flüfsigkeit*) sich auflösen; auch der Alkohol nimmt $\frac{1}{4}$ des Gewichtes von diesem Salze auf. Wird selbes einer höhern Temperatur ausgesetzt, so schmelzen die Crystalle, verlieren unter Aufblähen ihr Wasser, wornach das Salz in ruhigen Flufs kömmt, in welchem Zeitpuncte es, in Formen ausgegossen, nach dem Erkalten eine weifse, feste, strahlig crystallinische Masse, die den sogenannten Höllenstein, oder das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd bildet, darstellt: wird die Salzmasse weiters erhitzt, so entweicht die Salpetersäure in zersetztem Zustande, wornach Silberoxyd, und Falls die Hitze stark war, nur Silber zurück bleibt. Zersetzt wird die Silbersolution durch die fixen Alkalien, welche Silberoxyd ausscheiden; Ammoniak fällt das Silberoxyd-Ammoniak; mehrere Metalle führen das Silber in regulinischen

*) Dieserwegen wird sie auch gebraucht, um Wäsche u. dgl. unauslöschlich schwarz zu färben; zu diesem Zwecke löst man am besten Höllenstein in destillirtem Wasser auf, setzt etwas arabischen Gummischleim, und wenn man will, auch etwas Lampenrufs hinzu, taucht darauf die zu bezeichnende Stelle in kohlensaure Natronlösung, der man auch etwas arabischen Gummi zugesetzt hat, ein, trocknet darauf den Zeug, glättet und beschreibt ihn mit der vorbezeichneten Solution, läfst ihn nun der Luft, oder noch besser dem Lichte durch einen Tag ausgesetzt, und wäscht ihn dann aus; diese Bezeichnung kann durch kein Waschen herausgebracht werden.— Die Lösungen dürfen nur auf kurze Zeit vorräthig gehalten werden.

Zustand zurück, welches sich als graues Pulver abscheidet; viele Salze bewirken die Zersetzung des salpetersauern Silbers durch doppelte Wahlverwandtschaft, insbesondere geschieht dieses durch salz-, schwefel-, phosphor- und arseniksaure Salze; daher dessen Anwendung als Reagens*) (S. 323); sonst wird das crystallisirte und aufgelöste salpetersaure Silber als innerliches und äufserliches Arzneymittel angewendet, wobei aber zu bemerken ist, dafs es vegetabilischen Stoffen, besonders Extracten beigemengt, eine gänzliche Zersetzung erleidet, und Silber in feinzertheiltem Zustande ausgeschieden wird.

Um vorschriftsmäfsig das aufgelöste salpetersaure Silberoxyd, flüfsiges salpetersaures Silberoxyd (*Nitras argenti solutus*, *Argentum nitricum liquidum*, *Liquor argenti nitrici*) darzustellen, wird 1 Theil des crystallisirten Salzes in der doppelten*) Quantität Wasser aufgelöst, und selbe dann aufbewahrt.

Diese Auflösung stellt eine wasserhelle Flüfsigkeit von 1,275 spec. Gew. dar, die einen scharf metallischen Geschmack besitzt, die Haut und andere thierische Theile schwarz färbt, sich sonach ganz wie salpetersaures Silberoxyd verhält.

§. 439. c) Höllenstein, geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd (*Lapis infernalis*, *Nitras argenti fusus*, *Argentum oxydatum nitricum fusum*, *Causticum lunare*). Dieses Präparat war schon den Arabern bekannt, und *Angelus Sala* lehrte es gegen Ende des 16. Jahrhunderts bereiten.

Nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe

*) Die Niederschläge von den Reactionen können gesammelt und gelegentlich zur Reduction verwendet werden; auch die Filtra, der Rückstand bei Bereitung des Höllensteines etc. können zweckmässig verwendet werden.

*) Nach der bayerischen Pharmacopöe wird 1 Theil des crystallisirten Salzes in 19 Theilen Wasser aufgelöst.

bringt, die anhängende Flüfsigkeit ablaufen läfst, dann gleichfalls bedeckt, und vor dem Lichte geschützt aufbewahrt. Dieses Salz bildet ungefärbte, durchsichtige, 4 oder 6seitige tafelförmige Crystalle, die einen metallisch-bittern, widerlichen Geschmack besitzen, ätzend und giftig wirken, an der Luft unverändert bleiben, dem Lichte ausgesetzt aber sich schwärzen, schon in gleichen Theilen kaltem, und noch weniger heifsem Wasser zu einer farbenlosen, die organischen Substanzen schwarz färbenden Flüfsigkeit*) sich auflösen; auch der Alkohol nimmt $\frac{1}{4}$ des Gewichtes von diesem Salze auf. Wird selbes einer höhern Temperatur ausgesetzt, so schmelzen die Crystalle, verlieren unter Aufblähen ihr Wasser, wornach das Salz in ruhigen Flufs kömmt, in welchem Zeitpuncte es, in Formen ausgegossen, nach dem Erkalten eine weifse, feste, strahlig crystallinische Masse, die den sogenannten Höllenstein, oder das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd bildet, darstellt: wird die Salzmasse weiters erhitzt, so entweicht die Salpetersäure in zersetztem Zustande, wornach Silberoxyd, und Falls die Hitze stark war, nur Silber zurück bleibt. Zersetzt wird die Silbersolution durch die fixen Alkalien, welche Silberoxyd ausscheiden; Ammoniak fällt das Silberoxyd-Ammoniak; mehrere Metalle führen das Silber in regulinischen

*) Dieserwegen wird sie auch gebraucht, um Wäsche u. dgl. unauslöschlich schwarz zu färben; zu diesem Zwecke löst man am besten Höllenstein in destillirtem Wasser auf, setzt etwas arabischen Gummischleim, und wenn man will, auch etwas Lampenrufs hinzu, taucht darauf die zu bezeichnende Stelle in kohlensaure Natronlösung, der man auch etwas arabischen Gummi zugesetzt hat, ein, trocknet darauf den Zeug, glättet und beschreibt ihn mit der vorbezeichneten Solution, läfst ihn nun der Luft, oder noch besser dem Lichte durch einen Tag ausgesetzt, und wäscht ihn dann aus; diese Bezeichnung kann durch kein Waschen herausgebracht werden. — Die Lösungen dürfen nur auf kurze Zeit vorräthig gehalten werden.

Zustand zurück, welches sich als graues Pulver abscheidet; viele Salze bewirken die Zersetzung des salpetersauern Silbers durch doppelte Wahlverwandtschaft, insbesondere geschieht dieses durch salz-, schwefel-, phosphor- und arseniksaure Salze; daher dessen Anwendung als Reagens*) (S. 323); sonst wird das crystallisirte und aufgelöste salpetersaure Silber als innerliches und äufserliches Arzneymittel angewendet, wobei aber zu bemerken ist, dafs es vegetabilischen Stoffen, besonders Extracten beigemengt, eine gänzliche Zersetzung erleidet, und Silber in feinzertheiltem Zustande ausgeschieden wird.

Um vorschriftsmäfsig das aufgelöste salpetersaure Silberoxyd, flüfsiges salpetersaures Silberoxyd (*Nitras argenti solutus*, *Argentum nitricum liquidum*, *Liquor argenti nitrici*) darzustellen, wird 1 Theil des crystallisirten Salzes in der doppelten*) Quantität Wasser aufgelöst, und selbe dann aufbewahrt.

Diese Auflösung stellt eine wasserhelle Flüfsigkeit von 1,275 spec. Gew. dar, die einen scharf metallischen Geschmack besitzt, die Haut und andere thierische Theile schwarz färbt, sich sonach ganz wie salpetersaures Silberoxyd verhält.

§. 439. c) Höllenstein, geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd (*Lapis infernalis*, *Nitras argenti fusus*, *Argentum oxydatum nitricum fusum*, *Causticum lunare*). Dieses Präparat war schon den Arabern bekannt, und *Angelus Sala* lehrte es gegen Ende des 16. Jahrhunderts bereiten.

Nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe

*) Die Niederschläge von den Reactionen können gesammelt und gelegentlich zur Reduction verwendet werden; auch die Filtra, der Rückstand bei Bereitung des Höllensteines etc. können zweckmässig verwendet werden.

*) Nach der bayerischen Pharmacopöe wird 1 Theil des crystallisirten Salzes in 19 Theilen Wasser aufgelöst.

wird solches erhalten, „wenn man eine beliebige Men„ge des durch Reduction des Hornsilbers erhaltenen „reinen Silbers in einer doppelten oder hinreichenden „Menge verdünnter Salpetersäure auflöset, die Auflö„sung in einem gläsernen oder porzellänenen Gefäfse bei „gelinder Wärme zur Trockenheit abdampft, die erhal„tene salzige Masse dann in einem silbernen oder por„zellänenen Tiegel bei gelinder Wärme so lange schmilzt, „bis selbe so ruhig wie Oehl fliefst, worauf sie in er„wärmte, mit etwas Oehl bestrichene Formen ausge„gossen wird. Die erhaltenen Stängelchen werden in „einem gläsernen Gefäfse aufbewahrt." Zu bemerken ist:

a) Bei der Auflösung ist das, was §. 431 *a* S. 658 und 669 erwähnt wurde, auch hier zu beobachten.

b) Das Abdampfen nimmt man nicht nur bei einer 80° R. nicht sehr übersteigenden Hitze, sondern gegen das Ende unter fortwährendem Umrühren, das mit einem Glasstabe geschehen mufs, vor, damit die Feuchtigkeit besser entweichen könne, und auch nichts von dem salpetersauern Silberoxyde zersetzt werde.

c) In Hinsicht der Schmelzgefäfse sind die silbernen am besten, da man hierbei gar nichts verliert, wenn man dieselben immer zu dieser Operation bestimmt. Die porzellänenen Schmelztiegel sind sehr dem Zerspringen unterworfen, daher man gut thut, diese immer in steingutene Tiegel zu setzen, damit, wenn erstere zerspringen, das salpetersaure Silber nicht ins Feuer kömmt, und kein zu grofser Verlust entsteht. Einen Porzellänbecher auf einen eisernen Ring gesetzt, läfst sich sehr wohl zur Schmelzung des Höllensteines verwenden, selbst in einem recht blanken eisernen Löffel läfst sich das Schmelzen vornehmen. Ferner verrichte man die Schmelzung in einem kleinen Ofen, den man vorher von aller Asche und andern Unreinigkeiten säubert, wornach man, wenn wirklich dieser Unfall geschehen wäre, die Kohlen ganz ausbrennen läfst, und dann die Asche sammt allen dem, was am Roste u. s. w. hängt, sammelt, und mit Salpetersäure behandelt, um so viel Silber als möglich wieder zu gewinnen; welches man dann durch Kochsalz als Hornsilber aus der Auflösung fällt, und weiters auf Silber benützt.

d) Die Schmelzung darf nur bei mäfsiger Hitze geschehen und weder zu lange fortgesetzt, noch zu früh beendiget werden; im erstern Falle würde das Silbersalz schon eine Zersetzung erleiden, im letztern aber ein sehr zerreiblicher Höllenstein erhalten werden; der beste Zeitpunct ist, nebst dem angegebenen auch der, wenn etwas von der geschmolzenen Masse, mit einer Glasröhre herausgenommen, sogleich fest wird, und sich zwischen den Fingern nicht zerdrücken läfst.

e) Während des Schmelzens darf die Masse nicht mit einer eisernen oder andern metallenen Spatel, sondern blofs mit einem irdenen oder gläsernen Stabe umgerührt werden.

f) Die Feuerung mufs mit bereits schon glühenden Kohlen geschehen, damit beim Anglühen todter Kohlen kein Spritzen verursacht werde, wodurch leicht glühende Kohlentheilchen in die schmelzende Masse kommen können, welches eine Verpuffung verursachen würde.

g) Die Formen (S. 262) sind, wenn man nicht silberne hat, am besten von Messing; die eisernen und irdenen eignen sich nicht zum Höllensteine; in Ermanglung dergleichen Formen kann man auch die fliefsende Masse in ziemlich lange, innen fettgemachte Glasröhren, mit gehöriger Vorsicht (S. 429) aufsaugen, und die darin erkalteten Stängelchen dann herausstossen.

h) Den Höllenstein hebt man gewöhnlich in Flaschen mit Lein- oder Mohnsamen angefüllt auf, um denselben sowohl vor der Einwirkung des Lichtes als der feuchten Atmosphäre zu schützen.

§. 440. Bei der Behandlung des Silbers mit verdünnter Salpetersäure wird, wie schon mehrmals angegeben, salpetersaures Silberoxyd gebildet; wird dieses geschmolzen, so verliert es das den Crystallen anhängende Wasser und die etwa noch vorhandene freye Säure, in welchem Zustande es den Höllenstein bildet; nur in dem Falle, wenn die Schmelzung zu lange fortgesetzt, oder, was gewöhnlicher ist, zu starke Hitze angewendet wurde (oder eine Einwirkung des Lichtes Statt gefunden hätte) wird ein Theil Salpetersäure zersetzt und Silberoxyd ausgeschieden, welches den Höllenstein schwarz färbt.

Der Höllenstein wird auch fabriksmäfsig und gewöhnlich aus kupferhältigem Silber bereitet, wie er auch schon mit Salpeter verfälscht vorgekommen ist; letztern Betrug erkennt man zwar durch Glühen des verdächtigen Höllensteins, wo nebst dem Silber auch Kali zurückbleibt; jedoch soll auch kupferhältiger Höllenstein nicht eingekauft werden; denn obwohl es auch bei äufserlicher Anwendung desselben nicht gleichgültig seyn kann, ob Kupfer mit offenen Wunden in Berührung kömmt oder nicht, ist dieses um so mehr beim innerlichen Gebrauche, wozu er in neuern Zeiten verwendet wurde, der Fall; daher es dem Apotheker obliegt, in jedem Falle, nach der ausdrücklichen Vorschrift, ein reines Präparat vorräthig zu halten.

§. 441. Was übrigens die Methoden betrifft, sich auch aus kupferhältigem Silber reinen Höllenstein zu bereiten, so bestehen sie in folgenden:

1. Das kupferhältige Silber in reiner Salpetersäure aufzulösen, die Auflösung abzudampfen, und die zuerst anschiefsenden beinahe kupferfreyen Crystalle mit wenig destillirtem Wasser abzuspühlen, und solche zur Bereitung des Höllensteines zu verwenden; das in der übrigen Flüfsigkeit noch vorhandene Silber entweder durch Kochsalz als Hornsilber, oder durch metallisches Kupfer in regulinischem Zustande zu fällen.

Das Verfahren hierbei gründet sich auf die leichtere Auflöslichkeit, folglich auch auf die schwere Crystallisirbarkeit des salpetersauern Kupfers, weswegen das salpetersaure Silberoxyd (obwohl mit einer geringen Menge eingeschlossenen salpetersauern Kupferoxyds) zuerst crystallisirt.

2. Die salpetersaure Silberauflösung abzudampfen, die Salzmasse in einem porzellänenen oder besser silbernen Gefäfse so lange zu schmelzen, bis das Schäumen nachgelassen, und dieselbe eine braun schwarze Farbe angenommen hat, ein Silberhäutchen sich zu bilden und Gas zu entwickeln anfängt, worauf die geschmolzene Masse im destillirten Wasser, dem man einige Tropfen verdünnte Salpetersäure zusetzt, aufgelöst, die Flüfsigkeit filtrirt, abgedampft; und wenn nöthig, wie-

der geschmolzen wird, bis sie endlich kein Kupfer mehr enthält, demnach kann gleich eine Probe herausgenommen und mit eisenblausauerm Kali reagirt werden, worauf sie dann durch Abdampfen, Schmelzen u. s. w. auf Höllenstein benützt wird.

Durch das Schmelzen wird nach *Trautwein* zuerst das salpetersaure Kupferoxyd zersetzt und Kupferoxyd ausgeschieden, welches daher bei nachfolgender Auflösung im Wasser zurück bleibt. Bildet sich ein Häutchen auf der gelinde schmelzenden Masse, so ist dieses der Zeitpunct, wo die Operation unterbrochen werden soll, da sodann die Zersetzung des salpetersauern Silberoxyds erfolgt.

3. Wenn man der kupferhältigen salpetersauern Silberauflösung eine verhältnifsmässige Menge Silberoxyd (erhalten durch Fällung einer reinen Silberauflösung durch kohlensaures Kali) zusetzt, und dann eine halbe Stunde, oder so lange schüttelt, bis die Flüfsigkeit ganz hell geworden und alles Kupferoxyd durch jenes des Silbers ausgeschieden ist, sonach mit eisenblausauerm Kali keinen gefärbten Niederschlag mehr gibt, worauf man die Flüfsigkeit abdampft und schmilzt.

Wenn gleich durch diese und andere Verfahrungsarten aus kupferhältigem Silber reiner Höllenstein darzustellen ist, so sind doch selbe nicht für minder Geübte, ihrer Umständlichkeit wegen, zu empfehlen, und auch dann nicht vortheilhaft, wenn man die dabei entstehenden Nebenproducte nicht zu benützen weifs.

§. 442. Der reine Höllenstein stellt eine stänglige, weifse, gewöhnlich von Aufsen dunkel-, inwendig aber lichtgraue Masse dar, die mäfsig hart ist, und ein sternförmiges, strahliges Gefüge zeigt, dem Lichte ausgesetzt schwarz wird, an der Luft aber unverändert bleibt, sich in 2 Theilen destillirtem Wasser von gewöhnlicher Temperatur ganz (bis auf einen geringen Rückstand von etwas Silberoxyd, der um so bedeutender wird, je schwärzer der Höllenstein ist) auflöset, und damit eine wasserhelle Flüfsigkeit bildet,

Der Höllenstein wird auch fabriksmäfsig und gewöhnlich aus kupferhältigem Silber bereitet, wie er auch schon mit Salpeter verfälscht vorgekommen ist; letztern Betrug erkennt man zwar durch Glühen des verdächtigen Höllensteins, wo nebst dem Silber auch Kali zurückbleibt; jedoch soll auch kupferhältiger Höllenstein nicht eingekauft werden; denn obwohl es auch bei äufserlicher Anwendung desselben nicht gleichgültig seyn kann, ob Kupfer mit offenen Wunden in Berührung kömmt oder nicht, ist dieses um so mehr beim innerlichen Gebrauche, wozu er in neuern Zeiten verwendet wurde, der Fall; daher es dem Apotheker obliegt, in jedem Falle, nach der ausdrücklichen Vorschrift, ein reines Präparat vorräthig zu halten.

§. 441. Was übrigens die Methoden betrifft, sich auch aus kupferhältigem Silber reinen Höllenstein zu bereiten, so bestehen sie in folgenden:

1. Das kupferhältige Silber in reiner Salpetersäure aufzulösen, die Auflösung abzudampfen, und die zuerst anschiefsenden beinahe kupferfreyen Crystalle mit wenig destillirtem Wasser abzuspühlen, und solche zur Bereitung des Höllensteines zu verwenden; das in der übrigen Flüfsigkeit noch vorhandene Silber entweder durch Kochsalz als Hornsilber, oder durch metallisches Kupfer in regulinischem Zustande zu fällen.

Das Verfahren hierbei gründet sich auf die leichtere Auflöslichkeit, folglich auch auf die schwere Crystallisirbarkeit des salpetersauern Kupfers, weswegen das salpetersaure Silberoxyd (obwohl mit einer geringen Menge eingeschlossenen salpetersauern Kupferoxyds) zuerst crystallisirt.

2. Die salpetersaure Silberauflösung abzudampfen, die Salzmasse in einem porzellänenen oder besser silbernen Gefäfse so lange zu schmelzen, bis das Schäumen nachgelassen, und dieselbe eine braun schwarze Farbe angenommen hat, ein Silberhäutchen sich zu bilden und Gas zu entwickeln anfängt, worauf die geschmolzene Masse im destillirten Wasser, dem man einige Tropfen verdünnte Salpetersäure zusetzt, aufgelöst, die Flüfsigkeit filtrirt, abgedampft; und wenn nöthig, wie-

der geschmolzen wird, bis sie endlich kein Kupfer mehr enthält, demnach kann gleich eine Probe herausgenommen und mit eisenblausauerm Kali reagirt werden, worauf sie dann durch Abdampfen, Schmelzen u. s. w. auf Höllenstein benützt wird.

Durch das Schmelzen wird nach *Trautwein* zuerst das salpetersaure Kupferoxyd zersetzt und Kupferoxyd ausgeschieden, welches daher bei nachfolgender Auflösung im Wasser zurück bleibt. Bildet sich ein Häutchen auf der gelinde schmelzenden Masse, so ist dieses der Zeitpunct, wo die Operation unterbrochen werden soll, da sodann die Zersetzung des salpetersauern Silberoxyds erfolgt.

3. Wenn man der kupferhältigen salpetersauern Silberauflösung eine verhältnifsmässige Menge Silberoxyd (erhalten durch Fällung einer reinen Silberauflösung durch kohlensaures Kali) zusetzt, und dann eine halbe Stunde, oder so lange schüttelt, bis die Flüfsigkeit ganz hell geworden und alles Kupferoxyd durch jenes des Silbers ausgeschieden ist, sonach mit eisenblausauerm Kali keinen gefärbten Niederschlag mehr gibt, worauf man die Flüfsigkeit abdampft und schmilzt.

Wenn gleich durch diese und andere Verfahrungsarten aus kupferhältigem Silber reiner Höllenstein darzustellen ist, so sind doch selbe nicht für minder Geübte, ihrer Umständlichkeit wegen, zu empfehlen, und auch dann nicht vortheilhaft, wenn man die dabei entstehenden Nebenproducte nicht zu benützen weifs.

§. 442. Der reine Höllenstein stellt eine stänglige, weifse, gewöhnlich von Aufsen dunkel-, inwendig aber lichtgraue Masse dar, die mäfsig hart ist, und ein sternförmiges, strahliges Gefüge zeigt, dem Lichte ausgesetzt schwarz wird, an der Luft aber unverändert bleibt, sich in 2 Theilen destillirtem Wasser von gewöhnlicher Temperatur ganz (bis auf einen geringen Rückstand von etwas Silberoxyd, der um so bedeutender wird, je schwärzer der Höllenstein ist) auflöset, und damit eine wasserhelle Flüfsigkeit bildet,

die mit Kochsalzauflösung einen häufigen Niederschlag liefert, der aber durch zugesetzten Aetzammoniak ganz auflöslich wird. Geglüht läfst er reines Silber zurück.

Unrein ist der Höllenstein, wenn er eine dunkel- oder grünlicht-schwarze Farbe hat, wenn das Gefüge undeutlich sternförmig ist, und einen lockern Zusammenhang besitzt, oder auch zu spröde ist; wenn er an der Luft feucht wird, sich im Wasser mit Rücklassung einer verhältnifsmäfsig grofsen Menge Silber- oder Kupferoxydes auflöset; welch letzteres den damit digerirten Ammoniak blau färbt; wenn die Auflösung wegen des vorhandenen Kupfers ins Bläulichte spielt, und mit eisenblausauerm Kali versetzt, einen röthlichten Niederschlag bildet, auch wenn beim Glühen desselben nebst dem metallischen Silber andere Producte erhalten werden, besonders Kali vom vorhandenen Salpeter.

d) Salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak. Selbes wird erhalten, wenn man 1 Theil salpetersaures Silberoxyd in 8 Theilen destillirtem Wasser auflöset, und dieser Auflösung so lange reines flüfsiges Ammoniak zusetzt, bis der entstandene Niederschlag völlig wieder aufgelöst ist, ohne aber mehr zuzusetzen; man erhält eine wasserhelle, sehr ätzend schmeckende, alkalisch reagirende Flüfsigkeit, die beim vorsichtigen Abdampfen Crystalle absetzt, und vorzüglich als Reagens auf arsenige Säure, dann zur Ermittlung des Blausäuregehaltes (S. 534) wichtig ist.

e) Schwefelsaures Silberoxyd, Silbervitriol (*Sulfas argenti*, *Vitriolum argenti*, *Argentum sulfuricum*) dient als Reagens auf Salzsäure in schwefelsauern Salzen, und kann sowohl durch Zusammenbringen der concentrirten Schwefelsäure mit Silber, wie vorhin gesagt, dann durch Auflösen des Silberoxydes in verdünnter erwärmter Schwefelsäure, wie auch durch Zersetzung des salpetersauern Silberoxydes mit einem aufgelösten schwefelsauern Salze erhalten werden; im letztern Falle wird, wenn die Auflösungen concentrirt waren, der gröfste Theil des Salzes in pulveriger Gestalt heraus fallen, während der andere aufgelöst

bleibt; jener Antheil wird nun mit wenig kaltem Wasser abgewaschen, und dann in einer gröfsern Menge heifsem aufgelöst, woraus es endlich in kleinen glänzenden weifsen Nadeln, crystallisirt erhalten werden kann, die einen metallisch ekelhaften Geschmack besitzen, an der Luft unverändert bleiben, dem Lichte ausgesetzt schwarz werden, über 100 Theile kaltes und 88 Theile heifses Wasser zur Auflösung brauchen; von der Salpeter-, Schwefelsäure und Ammoniak wird dieses Salz leicht aufgenommen, in höherer Temperatur schmilzt es, wird dann zersetzt, wornach reines Silber zurück bleibt; durch Salzsäure und salzsaure Salze wird es zersetzt und Hornsilber gefällt.

f) Arsenigsaures Silberoxyd, durch Zersetzung eines arsenigsauern Salzes mit salpetersauerm Silberoxyd erhalten, ist gelb, pulverig, in Wasser nicht, aber in Essigsäure und Ammoniakflüfsigkeit löslich. — Das arseniksaure Silberoxyd auf dieselbe Weise erhalten, erscheint als ziegelrothes, später braunroth werdendes Pulver, das sich gleichfalls nicht im Wasser, sondern nur in flüfsigem Ammoniak auflöst; beide Salze sind merkwürdig, da sie sich bei vorhandenem Arsenik während der Reaction mit salpetersauerm Silber (S. 324) bilden.

3. *Quecksilber.*

§. 543. Das Quecksilber gehört gleichfalls zu den Metallen, die eine bedeutende Anzahl besonders wichtiger Arzneymittel liefern; aufserdem ist es noch in technischer und physikalischer Hinsicht merkwürdig, da es zur Füllung der Thermometer, Barometer, der pneumatischen Geräthschaften u. s. w. gebraucht wird; auch ist es eines der seit mehreren Jahrhunderten bekannten Metalle, denn schon die alten griechischen und römischen Naturforscher, wie *Aristoteles*, *Dioscorides*, *Plinius*, u. a. m. erwähnen desselben in ihren Schriften, und beschreiben dessen Ausscheidung aus dem Zinno-

ber. In Bezug seines Vorkommens, dann der Gewinnung desselben ist das zu wissen Nöthige im 1. Bande S. 155 u. s. f. beschrieben worden. Das im Handel vorkommende Metall muſs aber vor seiner chemisch-pharmaceutischen Anwendung gereiniget, oder aus andern Verbindungen ausgeschieden werden.

Die Reinigung des Quecksilbers selbst wird — um nämlich *Mercurius purificatus*, *Hydrargyrum depuratum* darzustellen — auf verschiedene Weise vorgenommen, und zwar:

1. Durch Destillation ohne allen Zusatz; selbe geschieht am zweckmässigsten auf folgende Art: In eine beschlagene, gläserne oder steingutene, am besten aber eiserne Retorte bringt man 2, höchstens 3 Pf. käufliches Quecksilber, legt erstere in ein Sandbad, so, daſs selbe, wie bei der Destillation des Vitriolöhls angegeben, bis an den Hals derselben vom Sande umgeben ist; den Retortenhals verlängert man durch eine thönerne oder eiserne Röhre, an deren unteres Ende man einen Bogen starkes Fliefspapier, besser aber dünnen Pappendeckel mit Bindfaden befestiget und dergestalt anbringt, daſs hierdurch ein Cylinder oder Röhre gebildet wird; nun setzt man eine, zur Hälfte mit Wasser gefüllte Vorlage so an, daſs die Mündung der Papierröhre zur Hälfte ins Wasser getaucht sich befindet, die Fugen zwischen der Retorte und Röhre werden fest und luftdicht vermacht, jene zwischen dieser und der Vorlage nur leicht mit Leinwandstreifen umwunden; hat man eine beschlagene irdene Retorte genommen, so legt man diese in einen Drahtkorb, und bringt sie über einem Windofen an, versieht sie aber, wie vorangegeben, mit Röhre und Vorlage; nun wird bei einem zwar starken, aber nicht zu heftigen Feuer, damit nicht zu viel Quecksilberdämpfe auf einmal übergehen — die, wenn sie nicht schnell verdichtet werden, Gefahr bringen können — so lange fortgefahren, als noch Quecksilberkügelchen durch das Rohr ins Wasser fallen, welch letzteres nach geendig-

ter Operation sogleich aus dem Wasser genommen werden mufs, damit es nicht in die Retorte übersteige.

Das erhaltene Quecksilber wird, nachdem das Wasser gehörig abgesondert worden, in einem eisernen Löffel durch gelindes Erhitzen, oder indem man es durch eine Tüte von Fliefspapier laufen läfst, vollends getrocknet, wenn nöthig, durch Leder gepreſst, dann aufbewahrt; selbes ist aber nicht von aller fremden Beimischung frey, denn durch die Quecksilberdämpfe werden die andern Metalle mitgerissen, was besonders gegen das Ende der Operation der Fall, wo die Temperatur sehr gesteigert ist; deſswegen ist es auch vortheilhaft, nicht alles Quecksilber überzutreiben, sondern die Operation zu unterbrechen, wenn beiläufig $\frac{5}{6}$ der angewendeten Menge übergegangen sind. Um das Aufstossen des Quecksilbers während dem Sieden zu verhindern und die Verdampfung desselben zu beschleunigen, setzt man nach *Berzelius* und der preufsischen Pharmacopöe vor der Destillation $\frac{1}{4}$ oder so viel Eisenfeile (oder gebogenen Eisendraht) zu, dafs die Oberfläche des Quecksilbers ganz von selbem bedeckt ist.

2. Durch Destillation mit einem Zusatze, der die fremden Metalle zurückzuhalten beabsichtigt. Nach *Pharm. Fennica et Hassiae* mengt man 3 Pf. Quecksilber mit 1 Unze Schwefel gehörig zusammen, und unterwirft das Gemenge, wie beschrieben, einer Destillation, wo der Schwefel mit den Metallen als nicht flüchtige Sulfuride zurückbleibt; nach der sächsischen Pharmacopöe wird der zuvor bereitete Quecksilbermohr mit gleichen Theilen Aetzkalk einer Destillation unterworfen, wo dann Schwefelkalk und die übrigen geschwefelten Metalle im Rückstande bleiben; 1 Theil Schwefel auf 12 Theile Quecksilber, die man nach Vorschrift einiger Pharmacopöen dadurch vereiniget, dafs man erstern schmilzt, und letzteres nach und nach unter häufigem Umrühren zusetzt, die zurückbleibende schwarze Masse zerreibt, dann mit 6 Theilen Kalk

oder auch Eisenfeile, wie beschrieben, einer Destillation unterworfen, liefert ebenfalls reines Quecksilber. Nach nachstehender, von mir ausgeführter Methode kann unter den gehörigen Vorsichten sehr vortheilhaft das käufliche Quecksilber gereiniget, und sonach ein zu allen Präparaten geeignetes Metall dargestellt werden: Man vermenge 1 Theil salpetersaures Quecksilber — wozu man auch das von der Darstellung des *Hahnemann*'schen Niederschlages erhaltene Salz, wie es durch Abdampfung der von selbem abgegossenen Flüfsigkeit erhalten wurde, verwenden kann — mit 10 Theilen des käuflichen Metalls in einem Glasmörser innig, bringt das Gemenge in eine Glasretorte, dessen Hals man gleichfalls am besten mit einer gläsernen oder thönernen Röhre und der Papiertüte verlängert, setzt dann eine zum Theil mit Wasser versehene tubulirte Vorlage, damit die sich bildenden Gasarten entweichen können, an, und destillirt wie beschrieben.

3. Durch Digestion mit einer Säure, oder einer Quecksilbersalzlösung, um die fremden Metalle aufzulösen. Zu diesem Zwecke übergiefst man ½ Pf., höchstens 20 Loth Quecksilber in einem mehr weiten als hohen Glasgefäfse, damit nämlich das Metall viel Oberfläche darbietet, mit so viel Vitriolöhl, mäfsig concentrirter Salz- oder sehr verdünnter Salpetersäure, dafs selbe ungefähr ½ von der Höhe des Quecksilbers darüber stehen, und läfst Alles an einem kalten Orte unter öfterm Umrühren längere Zeit stehen, oder man digerirt *) es bei Anwendung von gelinder Wärme, mit dem 10ten Theile Aetzsublimat oder salpetersauerm Quecksilberoxyd, in einer hinreichenden Menge Wasser aufgelöst, durch einige Tage, gleichfalls unter

*) Nach *Karsten* geschieht die Reinigung des Quecksilbers am besten durch Digeriren desselben mit salzsauern Kupfer- oder Eisenoxyd, die nämlich die fremden Metalle aufnehmen, und gleichfalls salzsaure Salze bilden, während sie selbst in Oxydulzustand übergehen.

häufigem Umrühren oder Schütteln, giefst die Flüfsigkeit dann ab, wäscht das rückgebliebene Metall mit vielem Wasser aus und trocknet es; jedoch wird man nicht immer völlig reines Quecksilber erhalten, da solches die andern Metalle, Falls sie in geringer Menge vorhanden sind, vor der Auflösung schützt.

Unter den chemischen Verbindungen des Quecksilbers, die man auf solches benützt, sind vorzüglich folgende:

a) Zinnober. Derselbe wird fein zerrieben, mit der Hälfte, oder nach andern Angaben, mit gleichen Theilen Aetzkalk oder Eisenfeile (auch von beiden die Hälfte) innig gemengt, dieses Gemenge in eine gut beschlagene irdene oder auch eiserne Retorte gebracht, welche in einen Reverberirofen kömmt, worauf man dann ganz, wie unter 1 beschrieben, verfährt, nur mufs gleich Anfangs eine angemessene Hitze angewendet werden, weil sonst Zinnober auch unzersetzt verflüchtiget, in den Retortenhals sublimirt, selben verstopft, und so den später übergehenden Quecksilberdämpfen den Ausweg versperrt, die dann die Retorte zersprengen; ist jedoch gleich zu starkes Feuer gegeben worden, so entbinden sich zu viel Quecksilberdämpfe auf einmal, die nicht gehörig condensirt werden können, sonach den Apparat gleichfalls gefährden, eben so wenn der Kalk feucht war, sich Schwefelwasserstoff bildet, der oft mit Explosion an der Mündung des Retortenhalses sich entzündet; auch sublimirt sich oft Schwefel allein, demnach diese Methode, obgleich man nach selber reines Quecksilber erhält, nicht allgemein ausführbar, besonders wenn man keinen passenden Ofen (S. 218) hierzu hat, dann weil sie sehr viel Feuermaterial benöthiget und gefahrvoll ist; selbe gründet sich übrigens darauf, dafs der Zinnober seinen Schwefel an das vorhandene Eisen, oder an die Bestandtheile des Kalkes abgibt, während Quecksilber frey wird und sich überdestillirt.

b) Rothes Quecksilberoxyd. Dieses bringt man in eine gläserne Retorte, setzt sie in ein Sandbad, und versieht sie mit einer zum Theil mit Wasser versehenen Vorlage, so dafs deren Hals nur die Oberfläche des Wassers berührt, und erhitzt sie nun, wo Oxygengas (S. 332) und Quecksilber rein übergehen, oder, wenn die Hitze nicht stark genug war, letzteres auch in den Retortenhals sich condensiren und in selber zurückfallen wird. Diese Methode liefert reines Quecksilber, ist aber kostspielig.

c. Aus dem Quecksilberätzsublimat. Selber wird in 20 Theilen reinem Wasser aufgelöst, und in einem eisernen Gefäfse mit Einlegung von Eisenstücken, oder, um selbes ganz zu schonen, in einem Porzellängefäfse mit den Eisenstücken so lange gekocht, bis ein in die Flüfsigkeit getauchtes, blankes Eisen nicht mehr mit Quecksilberkügelchen überzogen wird. Hierbei wird das Eisen an der Stelle des Quecksilbers aufgelöst, und dieses sonach in regulinischen Zustand versetzt. Diese Methode ist zwar ebenfalls kostspielig, jedoch immer dann anzuwenden, wenn man schnell reines Quecksilber braucht, und insbesondere auf die unter 2 beschriebene Weise das käufliche Metall nicht reinigen kann, denn in einer Viertelstunde ist die ganze Operation beendiget.

Vom anhängenden Wasser kann das Quecksilber, wie bereits angegeben, durch Erhitzen in einer eisernen Pfanne, vom Schmutze mittelst Pressen durch Leder, vom anwesenden Fette aber durch Schütteln mit verdünnter Aetzammoniakflüfsigkeit und darauffolgendes Waschen mit Wasser etc. befreyt werden.

§. 544. Das Quecksilber zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus: Es besitzt eine silberähnliche Farbe und Glanz, ist bei gewöhnlicher Temperatur tropfbar flüfsig, und erstarrt erst bei — 33 bis 35° R., ist dann etwas dehnbar und zeigt crystallinische Textur, hat ein spec. Gew. = 13,580; bleibt, ruhig gehalten,

an der Luft und im Wasser *) unverändert, anhaltend geschüttelt, geht es in ein graues Pulver über, das man sonst *Aethiops Mercurii per se* nannte, noch leichter aber, wenn man es mit harten Körpern zusammenreibt; es verdunstet wie das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, doch der Siedepunct desselben ist + 284 R. wo es sich dann unverändert überdestilliren läfst; einer dem Siedepunct desselben nahe kommenden Temperatur unter Luftzutritt längere Zeit ausgesetzt, zieht es Sauerstoff (S. 139) an und geht in Oxyd über.

Die Salpetersäure nimmt das Quecksilber mit Leichtigkeit auf, der Erfolg hierbei ist aber verschieden, je nachdem man verdünnte oder concentrirte Salpetersäure mit oder ohne Hülfe der Wärme auf viel oder wenig Quecksilber einwirken läfst. Trägt man in verdünnte Salpetersäure ohne alle Anwendung künstlicher Wärme, und Vermeidung jeder Erhitzung, die durch heftiges Umrühren, Schütteln, oder Einwirkung einer warmen Atmosphäre entstehen kann, in kleinen Portionen reines Quecksilber, bis ein Theil ungelöst zurück bleibt, ein, so erfolgt die Auflösung des letztern sehr langsam, indem es auf Kosten der Säure oxydulirt, und in salpetersaures Quecksilberoxydul verwandelt wird, während dem oxydirtes Stickgas entweicht; die Auflösung ist ungefärbt, und setzt nach längerer Zeit prismatische oder octaedrische Crystalle in mannigfaltigen Abänderungen ab, die oben erwähntes Salz, und zwar im neutralen Zustande — nach *Mitscherlich* d. J. aber

*) Nach der Behauptung einiger Aerzte löset sich Quecksilber in sehr geringer Menge im Wasser auf, und brauchen demnach den mit selbem bereiteten Absud als Wurmmittel; um sonach das *Aqua mercurii vivi cocta*, oder *Decoctum Hydrargyri* zu bereiten, werden 2 Unzen besagten Metalls mit 1 Pf. gemeinen, oder auch Wurmfarrenkrautwasser in einer Retorte oder bedecktem Gefäfse durch eine Stunde lang gelinde gekocht, dann das abgegossene Wasser verwendet.

nur dann sind, wenn nach erfolgter Auflösung noch etwas freye Säure vorhanden ist, widrigenfalls nur basisches Salz anschiefst. Erhitzt man Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure in einem Kolben durch längere Zeit, bis nämlich von dem zugesetzten Metalle gar nichts mehr aufgenommen wird, so entsteht gleichfalls salpetersaures Quecksilberoxydul; denn das Anfangs entstehende Oxydsalz wird durch das mehr hinzugesetzte Metall in den oxydulirten Zustand versetzt, weswegen man, damit diefs gehörig erfolge, die Flüfsigkeit mit dem Metalle noch so lange bis zum Sieden gesteigert erhitzen mufs, bis eine Probe der Auflösung, durch eine hinlängliche Menge aufgelöstes Kochsalz zersetzt, ein Fluidum hinterläfst, das mit Aetzkalilauge nicht getrübt wird, widrigenfalls sie noch salpetersaures Quecksilberoxyd enthielte, wornach jene Flüfsigkeit sammt dem Metall noch weiters erhitzt werden mufs.

Uebergiefst man Quecksilber mit einer gleichen Menge Salpetersäure dem Gewichte nach, und von specifischem Gewicht 1,230, erhitzt dann beide, so wird das Quecksilber unter Entwicklung von rothen Dämpfen oxydirt, und somit salpetersaures Quecksilberoxyd gebildet; will man demnach dieses Salz darstellen, so mufs das Erhitzen, und nöthigenfalls unter erneuertem Zusatz von verdünnter Salpetersäure so lange fortgesetzt werden, bis eine Probe von der Auflösung, mit gelöstem Kochsalz versetzt, nicht mehr getrübt wird, welches, wie aus dem Vorhergesagten hervorgeht, anzeigt, dafs kein Oxydulsalz mehr vorhanden ist.

Uebergiefst man Quecksilber mit gleichem Gewichte verdünnter Salpetersäure von etwa 1,200 specifischem Gewicht, und läfst beide unbedeckt der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt stehen, so bildet sich sowohl salpetersaures Quecksilber-Oxyd, als Oxydul, welchen Salzen nach Umständen freye Salpetersäure, und auch untersalpetrigsaures Quecksilberoxydul beigemengt seyn kann.

§. 445. Die Salzsäure hat keine Wirkung auf das

metallische Quecksilber; die Schwefelsäure zeigt auf das in Rede stehende Metall in der Kälte gleichfalls keine Einwirkung; unter Beihülfe einer höhern Temperatur ist der Erfolg nach der Menge beider Substanzen verschieden. Gleiche Theile Quecksilber und Vitriolöhl so lange gelinde erhitzt, bis sich das Metall in ein weifses Pulver verwandelt hat, gibt schwefelsaures Quecksilberoxydul; $1\frac{1}{2}$ Theile Vitriolöhl auf 1 Theil Metall, geben, wenn die Erhitzung soweit fortgesetzt wurde, bis sich Alles in eine trockene Salzmasse verwandelte, schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Die Reinheit des Quecksilbers ergibt sich aus der silberweifsen Farbe, starkem Glanz, glatten Oberfläche, dafs es sich beim Ausgiefsen auf einen Teller etc. in runde, nicht aber in längliche Kügelchen zertheilt, die sich schnell wieder vereinigen, und sonach kein Häutchen oder ein Pulver zurücklassen; um es chemisch auf die beigemengten Metalle, welche meistens in Zinn, Bley, Wifsmuth und Zink bestehen, zu prüfen, verfährt man folgendermassen: Eine Probe desselben kocht man einige Zeit mit starkem destillirten Essig; nimmt dieser einen süfslichen Geschmack an, gibt dann mit schwefelsauerm Natron einen weifsen, mit Hydrothiongas einen schwarzen Niederschlag, so ist Bley vorhanden. Eine andere Quantität wird mit mäfsig starker Salpetersäure digerirt; bleibt ein weifses Pulver zurück, so ist dieses Zinnoxyd, die Flüfsigkeit mit Wasser vermischt, wird durch vorhandenes Wifsmuth milchig und setzt später gleichfalls einen weifsen Bodensatz ab; wird die Auflösung bis zur Trockenheit abgedampft, das rückständige Salz dann in einer Retorte oder Porzellänschale, jedoch unter Luftzutritt bis nichts mehr entweicht, gut erhitzt, so bleibt, wenn reines Quecksilber vorhanden war, kein Rückstand, der von dem Oxyde der beigemengt gewesenen Metalle herrührt, welcher dann weiter untersucht werden kann; eben so darf reines Quecksilber an die mit selbem digerirte Salzsäure nichts abgeben.

Quecksilber kömmt zu einer grofsen Anzahl Präparate, die theils schon veraltet, und Manche blofs magistraliter zu bereiten sind; dieses gilt besonders

a) Vom *Mercurius sive Aethiops saccharatus*, *Hydrargyrum saccharatum*, welches erhalten wird, wenn

man 1 Theil reines regulinisches Quecksilber mit 2 Theilen weifsen Zucker so lange zusammenreibt, bis auch mit bewaffnetem Auge keine Metallkügelchen mehr zu bemerken sind; auf gleiche Weise wird auch der Quecksilberhonig (*Mel hydrargyri*) bereitet.

b) *Mercurius alcalisatus*, *Hydrargyrum alcalisatum* wird durch Reiben auf die angezeigte Weise von 1 Theil Quecksilber und 2 Theilen Krebsstein- oder Austernschalenpulver, oder auch Magnesia, wobei man, um das Verschwinden des Quecksilbers zu beschleunigen, einige Tropfen Wasser zusetzen, das man dann wieder verdampfen lassen kann.

c) *Mercurius gummosus* erhält man durch Reiben von 1 Theil Quecksilber und 2 Theilen gepulverten arabischen Gummi, bis ersteres gleichfalls ganz verschwunden ist.

d) *Mercurius gummosus Plenkii.* Dem unter c) beschriebenen Gemenge werden während dem Reiben nach und nach 2 Theile Wasser zugesetzt.

e) *Aethiops graphiticus.* 1 Theil Quecksilber und 2 Theile geschlemmter Graphit werden auf die beschriebene Weise verrieben.

Auch die graue Quecksilbersalbe, das Mercurial- und Froschlaichpflaster enthalten gleichfalls Quecksilber im feinzertheilten Zustande; von selben wird aber erst im vierten Bande unter den betreffenden Artikeln die Rede seyn. Vom Spiefsglanzmohr war schon S. 624 die Rede.

Queckstlber und Sauerstoff.

§. 446. Man unterscheidet gewöhnlich zwey *) Verbindungen beider Stoffe, nämlich:

a) Quecksilberoxydul (*Oxydulum hydrargyri*). Selbes bildet sich, wie aus der beschriebenen

*) *Guibourt* und *Gmelin* halten den schwarzen Niederschlag für ein Gemenge von Oxyd und feinzertheiltem Quecksilber.

Wirkung der Säure auf das Quecksilber erhellet, wenn mit selbem Salpeter- oder Schwefelsäure, jedoch im gröfsern Verhältnifse des erstern, in Berührung kommen, welches jedoch mit der mehr vorhandenen Säure in Verbindung geht, aus welcher es wieder gebracht werden kann, wenn man die Auflösungen der hierdurch gebildeten Salze durch Alkalien zersetzt, und den gebildeten Niederschlag trocknet. Zur arzneylichen Anwendung werden aber, um das officinelle schwarzgraue Quecksilberoxydul, *Moskats* Quecksilberniederschlag, schwarzen Quecksilberpräcipitat (*Mercurius niger Moscati*, *Oxydulum hydrargyri nigrum*, *Hydrargyrum oxydulatum cinereum*) darzustellen, 2 Theile fein zertheilter milder Quecksilbersublimat mit 6 Theilen reinem Kali und 12 Theilen destillirtem Wasser in einem gläsernen Mörser bis zur vollständigen Zersetzung zerrieben, die Flüfsigkeit dann abgegossen, das Oxydul gehörig ausgesüfst, bei gelinder Wärme getrocknet und aufbewahrt.

Hierbei ist Folgendes zu bemerken:

a) Das Aetzkali löset man in der beschriebenen Menge Wasser auf, und filtrirt die Auflösung, Falls sie nicht rein seyn sollte, schnell durch weifses Fliefspapier, giefst sie dann auf einmal auf das fein gepulverte Quecksilbersalz, und fängt sogleich zu reiben an; man kann auch beide in eine Flasche bringen, und Alles tüchtig und anhaltend schütteln, welches noch den Vorzug hat, da die Lauge mit der Luft nicht in Berührung bleibt. Zur Darstellung des in Rede stehenden Präparates eignet sich vorzüglich jener Calomel, den man auf nassem Wege darstellt, welchen man frisch gefällt, nachdem er gehörig ausgewaschen wurde, sogleich mit der Kalilösung in Berührung setzt.

b) Die Zersetzung ist dann erfolgt, wenn eine herausgenommene Probe des schwarzgrauen Pulvers in reiner verdünnter Salpetersäure sich vollständig auflöset.

c) Ist die Operation gehörig zu Ende gebracht, so wird das schwarze Pulver auf ein Filtrum gesammelt, und so lange nur wenig destillirtes laues Wasser zugesetzt, bis solches ganz rein durchläuft, wornach man das Filtrum zwischen Fliefspapier einschlägt, und an einen mäfsig warmen Ort zum Trocknen bringt.

d) Die Aufbewahrung geschieht an einem trockenem, dem Lichte entzogenen Orte in wohlverschlossenen Gefäfsen.

Erklärung. Beim Zusammenkommen des Calomels — aus Quecksilber und 1 Verh. Chlor bestehend — mit Aetzkalilauge erfolgt nach der *Berzelius*'schen Ansicht eine gegenseitige Zersetzung des erstern und des Kali's, indem nämlich das Oxygen des Letztern an das Quecksilber, das Chlor aber an das Kalium tritt, wornach also Quecksilberoxydul, das zu Boden fällt, dann auflösliches Kaliumchlorid gebildet wird; oder nach der gewöhnlichen Ansicht erfolgt eine Wasserzersetzung, dessen Oxygen an das Quecksilber, das Hydrogen an das Chlor übergeht, das so gebildete Quecksilberoxydul fällt unlöslich zu Boden, während die entstandene Hydrochlorsäure an das vorhandene Kali tritt, das im Wasser aufgelöst bleibt. Nimmt man den Calomel als salzsaures Quecksilberoxydul nach der ältern Ansicht an, so tritt eine einfache Wahlverwandtschaft ein, wornach die eben benannten Stoffe resultirt werden. Das Aetzkali mufs aber hier in gröfserer Menge als zur eigentlichen Zersetzung nöthig, angewendet, und wie vorbesagt, auf einmal zugesetzt werden, sonst bildet sich auch Quecksilberoxydul-Chlorid, das dann nicht weiter zersetzt und dem Präparate beigemengt bleibt; eben so mufs jede Anwendung von Wärme bei der Bereitung und dem Trocknen vermieden werden, weil sich sonst ein Gemenge von Metall, Oxyd und Oxydul bildet. Mehrere Pharmacopöen lassen das Quecksilberoxydul durch Kochen 1 Theiles Colomels *) mit 50 Theilen Kalkwasser bereiten, was aber aus eben erwähnter Ursache nicht vortheilhaft ist. Die

*) Die Mengung von Quecksilberoxydul, unzersetztem Calomel und flüfsigen salzsauerm Kalk, welche man durch Zusammenreiben von 64 Gran mildem Quecksilbersublimat und 1 Pf. Kalkwasser erhält, findet unter dem Namen *Aqua mercurialis nigra; Aqua hydrargyri nigra, Lotio hydrargyri*, medicinische Anwendung.

neueste preufsische Pharmacopöe gibt zur Darstellung eines reinen schwarzen Quecksilberoxyduls (*Hydrargyrum oxydulatum nigrum*) folgende Vorschrift: In eine frisch bereitete salpetersaure Quecksilberoxydullösung wird so lange unter häufigem Umrühren Aetzkalilauge getröpfelt, bis das Kali ziemlich stark vorwaltet, wo das durch einfache Wahlverwandtschaft ausgeschiedene Quecksilberoxydul, wie beschrieben, ausgewaschen und getrocknet wird, jedoch ist nöthig, dafs die Quecksilbersolution nur Oxydul, nicht aber Oxyd, ferner keine salpetrige Säure enthalte, die reducirend auf das ausgeschiedene Oxydul wirkt, und dafs das Kali gleich Anfangs in gröfserer Quantität zugesetzt werde, damit sich kein basisches Salz bilde.

Das Quecksilberoxydul bildet ein grauschwarzes glanzloses Pulver, das geruch- und geschmacklos, im Wasser unlöslich ist, am Lichte in Oxyd und Metall, so auch bis + 80 R., stärker aber erhitzt in Metall und Sauerstoff zerfällt; mit den meisten Säuren bildet es Salze.

Fehlerhaft ist dasselbe, wenn es eine ins Bräunlicht ziehende Farbe und metallischen Glanz besitzt, an das Wasser salzige Theile abgibt, in reiner verdünnter Salpetersäure nicht ganz löslich ist, und aus der Auflösung durch Salzsäure nicht alles Quecksilber, sonach später Ammoniak einen weifsen Niederschlag, vom vorhandenen Oxyd herrührend, fällt.

Mit dem *Moskat*'schen Quecksilberoxydul hat der *Saunder*'sche Merkurialniederschlag fast gleiche Beschaffenheit, der auch früher als jener, nämlich schon 1776 gebräuchlich war, demnach die Angabe *Moskats* eigentlich eine verbesserte *Saunder*'sche Methode, besagtes Arzneymittel darzustellen, ist. Nach *Saunder* wird nämlich 1 Theil Calomel mit 4 Theilen Aetzammoniakflüssigkeit in einer Glasflasche mehrere Stunden lang geschüttelt, oder nach andern Angaben 1 Theil des erstern mit 2 Theilen kohlensauerm Ammoniak und etwas Wasser mehrere Stunden lang zusammengerieben, während welchem zwar auflöslicher salzsaurer Ammoniak gebildet, Quecksilberoxydul, jedoch zugleich mit einer Verbindung aus diesem, Ammoniak und

Salzsäure ausgeschieden wird. Selbes unterscheidet sich hauptsächlich dadurch, dafs es eine mehr ins Grünlicht ziehende Farbe besitzt, durch Reiben mit Kalk etwas Ammoniak entwickelt, so wie durch Erhitzen etwas Calomel liefert.

b) Quecksilberoxyd, gewöhnlich rother Quecksilberpräcipitat, Quecksilberperoxyd, rothes Quecksilberoxyd (*Mercurius praecipitatus ruber, Oxydum hydrargyri rubrum, Hydrargyrum oxydatum, Peroxydum hydrargyri*) genannt, bildet sich gleichfalls bei Einwirkung der meisten Mineral-Säuren auf eine nicht zu grofse Menge Quecksilber, geht aber dann gleichfalls mit der übrigen Säure in Verbindung, woraus es durch Alkalien als Hydrat gefällt werden kann; selbes soll schon im 8. Jahrhunderte bekannt und auf die jetzt noch übliche Weise bereitet worden seyn; *Boyle* lehrte es (*Mercurius praecipit. per se*; *Arcanum corallinum*) im 17. Jahrhunderte durch Erhitzen des metallischen Quecksilbers in hohen offenen Kolben mit flachem Boden und langen, an der Spitze etwas umgebogenen Hals zu bereiten. Letzteres Verfahren wird fast gar nicht mehr angewendet, schon wegen der Länge der Operation, dann wegen Menge des hierzu verbrauchten Brenn-Materials, obgleich diese Methode dadurch abgekürzt und verbessert werden kann, dafs man 1 Theil Quecksilberoxyd mit 3 bis 4 Theilen Quecksilber innig durch Reiben vermengt, und dieses dann vorsichtig unter Luftzutritt erhitzt.

Die österreichische Pharmacopöe schreibt zu dessen Bereitung vor: „Eine beliebige Menge des reinsten „Quecksilbers in einer hinreichenden Menge verdünnter Salpetersäure aufzulösen, die Auflösung aus einer „gläsernen Retorte bis zur Trockenheit abzudestilliren, „und die erhaltene salzige Masse bei allmälig verstärktem Feuer so lange zu erhitzen, bis der Rückstand „eine rothe Farbe angenommen hat, worauf das Oxyd „zu Pulver zerrieben, und in einem gläsernen oder porzellänenen Gefäfse aufbewahrt wird." Zu bemerken ist:

a) Um die Auflösung zu bewirken, bringe man 50 Theile Quecksilber in einen Kolben, übergiefse es mit 70 Theilen reiner verdünnter Salpetersäure von 1,200 specifischem Gewichte, und erhitze alles im Sandbade bei einer Temperatur, die nicht ganz den Siedepunct des Wassers erreicht, so lange, bis keine Gasentwicklung mehr statt findet. Die Flüfsigkeit wird nun klar abgegossen, und in einer Porsellänschale im Sandbade bei gelindem Feuer bis zur Trockenheit abgedampft; oder man nimmt die ganze Operation, Falls man die Vorschrift befolgt, in einer tubulirten Retorte dergestalt vor, dafs man das in selbe gebrachte Quecksilber mit der angegebenen Menge Salpetersäure übergiefst, solche in ein Sandbad stellt, und mit einem tubulirten, zum Theil mit Wasser versehenen Ballon unverkittet anlegt, dann zuerst so lange mäfsig erhitzt, bis die Gasentwicklung nachgelassen hat; sollte noch nicht alles Quecksilber aufgelöst seyn, so wird verhältnifsmäfsig etwas erwärmte Salpetersäure zugesetzt, und endlich bis zur Trockenheit destillirt.

b) Die Erhitzung der in der Retorte befindlichen oder in dieselbe gebrachten Salzmasse wird nun mit angelegt gelassener Vorlage, mit der man noch eine *Woulfe*'sche, zum Theil mit Wasser versehene Vorlage, durch eine *Welter*'sche ungleichschenklige Röhre verbinden kann, um die sich entwickelnden Gasarten mit Wasser in Berührung zu bringen, bei allmälig verstärktem Feuer so lange vorgenommen, bis kein Salpetergas mehr entweicht und sich bereits Sauerstoffgas zu entwickeln anfängt, welches man daran erkennt, dafs ein mit dem Gas in Berührung gebrachter glimmender Holzspan in Flammen ausbricht; diese Operation mufs mit Sorgfalt geleitet werden, weil sonst bei zu starker Hitze sich plötzlich Alles zersetzt und Quecksilber nebst Sauerstoff sich entwickelt, auch darf selbe nicht zu früh unterbrochen werden, sonst wird nicht alles Sals zersetzt, in welchem Falle das Product noch einige Zeit einer etwas schnell gesteigerten Hitze ausgesetzt werden müfste.

c) Nach geendigter Operation läfst man die Retorte noch einige Minuten lang im Sande, hebt sie dann heraus, und läfst sie an einem schicklichen Orte erkalten; denn es ist nicht räthlich, dafs dieses in dem erhitzten Sandbade ge-

schehe, um die Zersetzung des Quecksilberoxydes nicht zu begünstigen. Selbes ist noch heifs braun-, wird aber nach dem Erkalten hellroth, die Flüfsigkeit in der Vorlage kann zum Verdünnen der Salpetersäure verwendet werden, die man zur Auflösung des Quecksilbers braucht, denn selbe enthält oft auch schon ein ähnliches Salz.

d) Am besten gelingt die Darstellung des Präparates, wenn man nur 1 Pf. Quecksilber der Operation unterwirft, denn bei gröfseren Quantitäten ist die Mitte der Salzmasse noch nicht gehörig zersetzt, während das Quecksilberoxyd schon eine Zerlegung erleidet. — Beim Herausnehmen des Präparates mufs übrigens darauf gesehen werden, dafs man nichts von dem im Halse der Retorte befindlichen gelben Sublimat, von basisch salpetrigsauerm Quecksilberoxyd *), den man zu einer neuen Operation aufheben kann, mitnehme.

e) Das Verreiben des Quecksilberoxydes, welches, besonders zu Augensalben fein seyn mufs, soll an einem dunkeln Orte geschehen, und um das Verstäuben zu verhindern, kann man solches mit einigen Tropfen Wasser besprengen, dann im Schatten wieder trocknen.

f) Auch die Aufbewahrung dieses Präparates mufs an einem dem Lichte entzogenen Orte, in dem Giftschranke (1. B. S. 22) geschehen.

Erklärung. Bei Einwirkung der Salpetersäure auf das Quecksilber bildet sich, wie bereits S. 684 erläutert, unter Entwicklung von Stickstoffoxyd, salpetersaures Quecksilberoxyd; wird dieses im trockenen Zustande einer stärkern Hitze ausgesetzt, so erleidet die Salpetersäure eine neue Zersetzung, indem sie durch selbe veranlafst wird, in Salpetergas und salpetrige Säure zu zerfallen, die entweichen, welch letztere, mit Wasser in Berührung gebracht, nach S. 366 zum Theil in Salpetersäure übergeht, und, wenn besagte Operation vollständig zu Ende geführt wird, nur Quecksilberoxyd zurückbleibt. Um die Salpetersäure

*) War die Salpetersäure nicht frey von Chlor, so enthält der Anflug auch Aetzsublimat.

des besagten Salzes nicht unbenützt entweichen zu lassen, haben *van Mons*, *Fischer*, und nach selbem mehrere Pharmacopöen nachfolgendes Verfahren angegeben: Das zur Trockenheit gebrachte salpetersaure Quecksilberoxyd wird nämlich mit so viel metallischem Quecksilber in einem Porzellänmörser unter Zusatz von etwas Wasser zusammengerieben, bis keine Metallkügelchen mehr zu bemerken sind; die übertrocknete pulverige Salzmasse dann, wie beschrieben, in der bis auf $\frac{2}{3}$ mit selber gefüllten Retorte erhitzt; hierdurch bekömmt man mittelst derselben Menge Säure nicht allein die doppelte Menge Quecksilberoxyd, als nach der ersten Methode, sondern die Zersetzung der Salzmasse geht auch gleichförmiger vor sich, so, dafs selbst die mittleren Schichten nur Quecksilberoxyd sind; nur hat das auf diese Art dargestellte Präparat nicht die crystallinisch glänzende Beschaffenheit, was jedoch ein aufserwesentliches Bedingnifs desselben ist, und welche vorzüglich durch vorsichtiges Erhitzen des trockenen crystallisirten salpetersauern Quecksilberoxydes erzielt wird.

Die meisten andern Pharmacopöen lassen das Quecksilberoxyd auf eine der beiden beschriebenen Methoden, mit wenigen Abänderungen im Verfahren oder der Menge der Ingredienzien bereiten, nur die hessische Pharmacopöe gibt an, dasselbe nach der Bereitung mit 10 Theilen Wasser in Digestion zu stellen, und solches so oft vorzunehmen, bis die letzt abgegossene Flüfsigkeit, mit Aetzkalilauge *) versetzt, keinen Niederschlag mehr gibt, denn das Wasser nimmt vorzugsweise das noch unzersetzt gebliebene Quecksilbersalz auf, was nach der preufsischen Pharmacopöe auch mit dem käuflichen Quecksilberoxyde zu geschehen hat; denn solches wird auch aus den chemischen

*) Nach andern Angaben soll man gleich dem ersten Wasser etwas Kalilösung zugeben, um die Säure zu binden, und das Quecksilberoxyd zu fällen.

Fabriken bezohen, und von besonderer Schönheit aus Holland in Handel gebracht, daher die Entfernung besagter salziger Beimengung sehr entsprechend ist, und auch mit dem selbst bereiteten vorgenommen werden kann, wornach man das Präparat auf ein Filtrum sammelt, vollends aussüfst, und wie bereits angegeben, trocknet.

Nach *Brugnatelli* erhält man Quecksilberoxyd dadurch, dafs man crystallisirt salpetersaures Quecksilberoxyd in einem Glasmörser zu Pulver reibt, diesem 3 Theile kochendes Wasser zusetzt, und mit dem Salz in Berührung bringt, die Flüfsigkeit dann von dem sich zu Boden setzenden Pulver abgiefst, letzteres neuerdings mit 12 Theilen kochendem Wasser behandelt, und dieses noch mehrmals wiederholt, bis endlich nichts mehr aufgenommen wird; hierdurch wird nämlich das salpetersaure Quecksilberoxyd in ein löslich saures, und ein basisch unlösliches Salz verwandelt, welch letzteres auf ähnliche Weise noch weiter verändert wird, so, dafs zuletzt Quecksilberoxyd mit einem Rückhalt von Salpetersäure zurückbleibt; jedoch ist diese Methode, wie leicht zu entnehmen, nicht vortheilhaft, weil man im Verhältnifs der Zuthaten nur wenig Product erhält.

§. 447. Die Eigenschaften des Quecksilberoxydes bestehen in folgenden: Aus dem crystallisirten Salze dargestellt, bildet es, wie gesagt, hellrothe, glänzende, lose zusammenhängende Schuppen, sonst aber ein gelbrothes, glanzloses Pulver, das um so blässer ist, je länger es gerieben wurde, so, dafs es zuletzt nur röthlicht-gelb erscheint; es ist geruchlos, besitzt aber einen erst nach und nach sich entwickelnden, widerlich metallischen Geschmack, wirkt auch giftig; an der Luft erleidet selbes keine Veränderung, wird aber durch Einfluss des Lichtes zersetzt. Im Wasser ist es nur sehr wenig, im Alkohol gar nicht löslich; beim anfangenden Erhitzen wird es dunkelroth, und Falls dieses unterbrochen wird, wieder heller, bei dessen Fortsetzung

aber immer dunkler, zuletzt schwarz, zerfällt dann in Quecksilber und Sauerstoff, welch letztern dieses Oxyd auch an verbrennliche Körper, wie an Metalle, Schwefel etc. oft unter Verpuffung abgibt; auch mit organischen Substanzen und Wasser zusammengebracht, wird es reducirt; mit Säuren geht es in Verbindung und bildet Salze.

Die Reinheit dieses Oxydes gibt sich hauptsächlich dadurch zu erkennen, dafs es in der Hitze nur Sauerstoff und Quecksilber liefern darf; war es sonach zum Theil mit Salpetersäure gebunden, so entwickeln sich rothe Dämpfe, und waren demselben etwa andere rothe Substanzen, und zwar, wie angegeben, Mennig, Zinnober, Eisenoxyd, Ziegelmehl etc. beigemengt, so bleiben diese nach dem Erhitzen in einem Tiegel zurück, die dann einzeln durch Behandeln mit Salpeter-, Salzsäure und weitere Reaction ermittelt werden können, wie insbesondere der Zinnober stärker geglüht, Schwefelgeruch verbreiten wird. Auch durch Auflösen des Oxydes in Salzsäure bleiben die meisten Beimengungen zurück, die dann sich leicht unterscheiden lassen.

Quecksilber und Chlor.

§. 448. Beide Stoffe verbinden sich in 2 Verhältnifsen, deren erste dem Oxydul, die 2. dem Oxyd entspricht, die sowohl durch unmittelbares Zusammenbringen der Bestandtheile, je nach Verhältnifs beider, dann wenn die entsprechenden Oxyde mit Salzsäure, besonders aber deren Salze mit Kochsalz auf nassem oder trockenem Wege zusammen kommen, gebildet werden; da vorschriftsmäfsig die erste Verbindung mittelst der zweyten dargestellt wird, so scheint es zweckmäfsig, diese zuerst abzuhandeln.

Der Quecksilberätzsublimat, ätzender Quecksilbersublimat, Quecksilberdeut- oder Perchlorid, zweyfach Chlorquecksilber, auch salzsaures Quecksilberoxyd, oder ätzend salzsaures Quecksilber (*Mercurius sublimatus corrosivus*, *Murias hydrargyri corrosivus*, *Hydrargyrum oxydatum muriaticum*, *Hydrargyrum*

muriaticum corrosivum, *Murias oxydi hydrargyri*, *Perchloridum hydrargyri*, *Hydrargyrum perchloratum Bichloretum mercurii*, *Deutochloruretum hydrargyri*) genannt, soll schon seit den ältesten Zeiten den Chinesen bekannt gewesen seyn; *Geber* gab die erste Vorschrift zu dessen Darstellung; die noch gegenwärtig fast allgemein befolgte Methode gab *Kunkel* an, welche auch in die österreichische Pharmacopöe vom Jahre 1794 aufgenommen, und noch immer beibehalten wurde. Nach selber werden 4 Unzen reines Quecksilber in eine Retorte gebracht, mit eben so viel Vitriolöhl übergossen, dann nach angebrachter Vorlage zur Trockenheit destillirt, die rückständige Masse gepulvert, mit 5 Unzen getrocknetem Kochsalz vermengt, das Gemenge in einen Glaskolben gefüllt, um es einer Sublimation zu unterwerfen; nach dem Erkalten ist die Vorrichtung zu zerbrechen, und der angesetzte Sublimat in einem gläsernen oder porzellänenen Gefäfse aufzubewahren.

Zu bemerken ist:

a) Da die Destillation der Schwefelsäure mit dem Quecksilber mit Entwicklung der sehr lästigen schwefligen Säure verbunden ist, so kann man, wie bei Bereitung der letztern angegeben, selbe von Wasser, welches man in die mit der Retorte in Verbindung gebrachten *Woulfe*'schen Flaschen vorschlug, condensiren, oder von einer dünnen, gleichfalls in selbe gebrachten Kalkmilch absorbiren lassen; nur wenn die entwickelnden Dämpfe sogleich entweichen, sonach dem Arbeiter und den andern Gegenständen auf keine Weise schädlich werden können, unternimmt man die Operation in einem Kolben oder Porzellänschale aus dem Sandbade; jedenfalls ist sie aber so lange fortzusetzen, bis die zurückgebliebene Masse ganz trocken geworden ist.

b) Um die Bildung von schwefelsauerm Quecksilberoxydul zu verhindern, nimmt man, wie es sich aus dem bereits S. 685 Gesagten ergibt, am besten auf 1 Theil Quecksilber 1½ Theil Vitriolöhl, erhitzt es aber dann so lange, bis die etwas im Ueberschufse vorhandene Schwefelsäure entwichen, welches besonders defswegen nothwendig ist, damit durch die später statt

findende Gasentwicklung nicht das Sublimationsgefäs zersprengt würde.

c) Das Verreiben des erhaltenen Quecksilbersalzes mit dem gut getrocknoten Kochsalz mufs sehr genau geschehen, damit die gegenseitige Zersetzung vollkommen vor sich gehen könne; mit diesem Gemenge füllt man einen Kolben mit möglichst flachem Boden und langem, jedoch ziemlich weitem Halse, oder auch eine weithalsige Retorte so an, dafs selber nur auf $\frac{1}{3}$ von dem Gemenge angefüllt ist.

d) Der Kolben wird so in das Sandbad gestellt, dafs der Sand aufserhalb etwa zwey Querfinger breit höher stehe, als von innen das Gemenge; der Ofen selbst mufs so angebracht seyn, dafs man von den sich entwickelnden Dämpfen geschützt ist.

e) Die Operation wird so geleitet, dafs man zuerst gelindes Feuer gibt, damit Alles gleichförmig erwärmt werde, und die noch vorhandene Feuchtigkeit entweichen könne, worauf man die Hitze allmälig vermehrt, und wenn sich bereits ein Salzanflug zeigt, die Mündung des Kolbens mit einem Kreidestöpsel versieht, dann erst das Feuer bis zum Glühen der Capelle vermehrt, und diese Temperatur nach Verhältnifs der Quantität $\frac{1}{2}$ Stunde oder so lange unterhält, bis sich nichts mehr sublimirt, worauf man Alles erkalten läfst. — Vortheilhaft ist es, wenn man von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe in den Kolben fährt, damit dessen Mündung sich nicht ganz mit dem Sublimat schliefse, welches später zum Zersprengen des Kolbens Anlafs gäbe.

f) Um die Absonderung der Salzmasse vom Glase besser zu bewirken, kann man den noch ziemlich warmen Kolben mit kaltem Wasser besprengen, dann den Sublimat sorgfältig von der am Boden befindlichen Masse absondern, und in undurchsichtigen Gefäfsen im Giftschranke (1. B. S. 22) aufbewahren.

g) Sollte wegen unvorsichtiger Feuerung, oder wegen den sich entwickelnden salzsauerm Gas, Wasserdämpfen etc. der Kolben zerspringen, so ist es räthlich, sogleich den Arbeitsort zu verlassen, weil man sonst die höchst giftigen Sublimatdämpfe einathmen würde; um nicht dieser doppelten Gefahr sich auszusetzen, soll man nie mehr als 1 Pf. Masse auf einmal der Sublimation unterwerfen, wie auch überhaupt alle mögliche Sorgfalt hierbei anwenden, sonach die Operation selbst auch an einem möglichst freyen Orte oder unter einem gut ziehenden Schornsteine vornehmen; damit man noch mehr von den sich entwickelnden Dämpfen geschützt ist, kann man auch die Sublimation

aus einer Retorte vornehmen, und selbe mit einer etwas Wasser enthaltenden Vorlage in Verbindung setzen, wodurch die Condensation der Dämpfe bewirkt wird.

§. 449. Erklärung. Bei Einwirkung des Vitriolöhles in dem angegebenen, orzüglich in dem gröfsern in b) angegebenen Verhältnifse wird unter partieller Zersetzung derselben und unter Entwicklung von schwefliger Säure schwefelsaures Quecksilberoxyd gebildet; wird nun dieses mit trockenem Kochsalz einer höhern Temperatur ausgesetzt, so erfolgt nach der ältern Ansicht eine gegenseitige Zersetzung, indem letzteres — aus Salzsäure und Natron bestehend — die Säure an das Quecksilberoxyd abgibt, während die mit selbem verbunden gewesene Schwefelsäure an das Natron tritt, wornach schwefelsaures Natron und salzsaures Quecksilberoxyd gebildet wird; allein nach der neuern Theorie besteht das Kochsalz aus Chlor und Natrium, letzteres entzieht besagtem Quecksilbersalze sowohl das Oxygen als auch die Säure, während das Chlor in dem Verhältnifse nun vorhanden ist, um mit dem reducirten Quecksilber doppelt Chlorquecksilber, d. h. Quecksilberperchlorid zu bilden, welches sich sublimirt, während schwefelsaures Natron zurückbleibt, das aber nicht zum medicinischen Gebrauche verwendet, sondern ganz beseitiget werden mufs. Ist gleichzeitig schwefelsaures Quecksilberoxydul vorhanden, so bildet sich auch Calomel, der mit sublimirt; enthielt das Quecksilbersalz freye Schwefelsäure, so wirkt diese anfänglich auf das Kochsalz zersetzend, so, dafs sich, wie vorhin gesagt, zuerst Salzsäure gasförmig entwickelt; ist dagegen zu wenig Kochsalz vorhanden, so wird das überschüfsig schwefelsaure Quecksilberoxyd gegen Ende der Operation zersetzt, sonach in diesem Zeitpuncte schwefelige Säure und Quecksilber entwickelt, die, wenn sie keinen Ausweg haben, wegen ihrer durch die Hitze gesteigerten Spannkraft, das Gefäfs zersprengen.

Die einfachste Methode wäre, Chlorgas mit et-

hitztem Quecksilber zusammen zu bringen, wo die Vereinigung unter Feuererscheinung vor sich geht; jedoch wird diese Methode nicht practisch ausgeführt, besonders weil sich zugleich auch einfach Chlorquecksilber bildet, die dann von einander getrennt werden müfsten. Die Methode, Quecksilberoxyd in Salzsäure oder Calomel auf nassem Wege bereitet, in Königswasser aufzulösen, die Flüfsigkeit dann abzudampfen, ist zu kostspielig, und will man salpetersaures Quecksilberoxyd mit Kochsalz auf nassem Wege zersetzen, so geschieht die Abscheidung des Aetzsublimats vom gebildeten salpetersauern Natron durch Crystallisation nur schwierig und unvollständig, und jene durch Sublimation ist wegen den sich zugleich entwickelnden salpetrigen Dämpfen gefährlich, defswegen die meisten Pharmacopöen das in Rede stehende Präparat auf gleiche Weise, nur in etwas veränderter Quantität der Zuthaten bereiten lassen; die Pariser Pharmacopöe schreibt jedoch vor, dem Gemenge von schwefelsauerm Quecksilberoxyd und Kochsalz, schwarzes Manganoxyd zuzusetzen, welches wohl keinen andern Zweck hat, als die Bildung von Calomel zu verhindern. Nach *Kastners* Angabe sollen 10 Theile Quecksilber 8 Theile trockenes Kochsalz und 6 Theile Manganhyperoxyd genau zusammengemengt, in eine Retorte gebracht, und mit 11 Theilen englischer Schwefelsäure, die mit gleichen Theilen Wasser verdünnt wurde, durch 24 Stunden unter öfterm Umrühren der Digestionshitze ausgesetzt, dann zur Trockenheit abgedampft, zuletzt einer Sublimation ausgesetzt werden; jedoch setzt diese Methode reines, besonders eisenfreyes Manganhyperoxyd, gehörige Manipulation, endlich sehr vorsichtige Feuerregierung voraus, sonst erhält man ein unreines Präparat, und die Operation ist mit Gefahr verknüpft.

§. 450. Das Quecksilberperchlorid oder der Queksilberätzsublimat bildet, wie er durch Sublimation dargestellt wurde, eine weifse, dichte, durchscheinende,

etwas crystallinische Masse, welche selten in einander verwachsene Crystalle zeigt, keinen Geruch, aber einen äufserst scharf metallischen Geschmack besitzt, der selbst bei der gröfsten Verdünnung noch zu bemerken ist; auch wirkt dieser Stoff höchst giftig; dessen spec. Gew. ist 5,140, er bleibt an der Luft unverändert, braucht zu seiner Auflösung 16 Theile kaltes und $2\frac{1}{2}$ Theile heifses Wasser, aus welch letzterer Lösung er sich in plattgedrückten, 4seitig zugespitzten Prismen herauscrystallisirt, vom Alkohol braucht er 4 Theile kalten und $1\frac{1}{2}$ heifsen, wie auch 3 Theile Aether zur Auflösung; in höherer Temperatur schmilzt er, und läfst sich unverändert sublimiren. Zersetzt wird der Aetzsublimat auf nassem Wege durch die fixen Alkalien und alkalischen Erden, die Quecksilberoxydhydrat (S. 690) ausscheiden, Ammoniak bringt einen weifsen Niederschlag, von dem noch die Rede seyn wird, hervor, auch kohlensaure Alkalien und andere Salze zersetzen den Aetzsublimat, eben so viele Metalle auf nassem und trockenem Wege, welch letztere, wie schon angegeben, regulinisches Quecksilber frey machen; ferner auf letzterm Wege durch verschiedene einfache und zusammengesetzte Stoffe, z. B. Schwefel, Phosphor, Schwefelantimon etc., wodurch neue Chloride, und in letzterm Falle auch ein Sulfurid (S. 582) gebildet wird; auch durch organische Stoffe erleidet die in Rede stehende Verbindung eine Zersetzung, vorzüglich durch Eyweifs, Kleber, Extractivstoff, etc. besonders dann schnell, wenn die mit solchen Substanzen versetzte Aetzsublimatauflösung dem Lichte ausgestellt und wornach Calomel abgesondert wird, welches selbst auch dann geschieht, wenn die einfache Lösung dem Lichte ausgesetzt wird.

Um einer Vergiftung durch Aetzsublimat schnell zuvor zu kommen, dient vorzüglich Eyweifs nebst andern kleber- und gerbestoffhältigen Substanzen, z. B. Mehl mit Wasser angerührt, die in gröfserer Menge

genommen, den Aetzsublimat zersetzen, und so dessen Wirkung Einhalt thun.

Eine Verunreinigung des Aetzsublimats dürfte wohl nur im Calomel bestehen; die häufig angegebene Verfälschung mit arseniger Säure scheint nur sehr selten vorzukommen, und blofs aus Unkenntnifs dazu gemengt worden zu seyn; die erstere Beimengung gibt sich zu erkennen, wenn man eine Probe desselben mit 4 bis 5 Theilen Alkohol übergiefst, und damit erwärmt; bleibt etwas ungelöst, das mit Kalkwasser gerieben schwarz wird, so ist obige Beimengung erwiesen. Der etwa vorhandene weifse Arsenik bleibt gleichfalls im Alkohol ungelöst, und kann dann, auf glühende Kohlen geworfen, ermittelt werden. Etwaige andere metallische Beimengungen geben sich sowohl durch die Farbe, als auch durch den farbigen Niederschlag mit Ammoniak zu erkennen.

Eine Auflösung von 1 Drachme Quecksilberätzsublimat ist nach mehreren Pharmacopöen unter dem Namen *Liquor mercurialis*, *Aqua divina Fernelii*, *Solutio hydrargyri corrosivi*, officinell.

§. 451. Versüfster Quecksilber-Sublimat, mildes salzsaures Quecksilber, salzsaures Quecksilberoxydul, oxydulirtes salzsaures Quecksilber, Calomel, weifser Adler, Mineralpanacee, Metall-Manna, Quecksilberprochlorid. (*Mercurius dulcis*, *Mercurius sublimatus dulcis*, *Calomelanos*, *Panacea mercurialis*, *Aquila alba*, *Draco mitigatus*, *Manna metallorum*, *Murias hydrargyri mitis*, *Hydrargyrum muriaticum mite*, *Hydrargyrum oxydulatum muriaticum*, *Prochloridum hydrargyri*, *Hydrargyrum protochlorinicum*). *Beguin* und *Kroll* gaben zuerst im Jahre 1609 bestimmte Vorschriften zur Bereitung dieses Präparats, obwohl es wahrscheinlich ist, dafs selbes schon früher bekannt war. Seit jener Zeit erlitt dasselbe mancherley Veränderungen in der Bereitungsart. In der österreichischen Pharmacopöe wurde die Bereitungsart desselben durch Sublimation von ätzendem salzsauerm und metallischem Quecksilber unverändert beibehalten; nur wurde im Dispen-

satorium von den Jahren 1780 und 1794 gleiche Quantitäten der Zuthaten, in jenem vom Jahre 1812 5 Theile des erstern, und 4 Theile des letztern, endlich im Apothekerbuche vom Jahre 1820, 4 Theile Aetzsublimat und 3 Theile Quecksilber zu nehmen vorgeschrieben *), „und zwar werden nach letzterer Angabe beide Substanzen in einem gläsernen Mörser so lange zusammengerieben, bis alle Quecksilberkügelchen verschwunden sind, und das Gemenge eine aschgraue Farbe bekommen hat, welches man dann aus einem Glaskolben sublimirt, nach dem Erkalten das Gefäfs zerbricht, den Sublimat zu einem feinen Pulver zerreibt, mit heifsem Wasser gut aussüfst, und ihn an einem finstern Orte aufbewahrt."

Zu bemerken ist:

a) Das Zerreiben beider Ingredienzien mufs unter Befeuchtung von etwas Wasser oder Alkohol geschehen, um das Verstauben und das Einathmen des Sublimats zu verhindern, worauf man die gleichförmig zerriebene Masse bei gelinder Wärme trocknet.

b) Die pulverige Masse bringe man entweder in einen Kolben mit flachem Boden und langem Halse, oder auch in mehrere weifse dünne Mixturgläser.

c) Die Sublimirgefäfse werden so ins Sandbad gestellt, dafs von Aufsen der Sand etwas höher steht, als von Innen die Masse.

d) Die Feuerung wird ebenfalls so geleitet, dafs man früher gelinde Hitze gibt, um das Gemenge gleichförmig zu erwärmen, und die noch vorhandene Feuchtigkeit zum Verdampfen zu bringen, worauf man dann, wenn nämlich die Sublimation beginnt, die Gefäfse mit einem Kreidestöpsel versieht. Ist die Operation im Gange, so entferne man den Sand, so dafs er nun mit dem Inhalte des Gefäfses gleich hoch ist.

e) Nach beiläufig drey Viertel-, oder nach Verhältnifs der gröfsern Masse, auch nach anderthalb Stunden, läfst man

*) Das Verhältnifs der Bestandtheile ist genauer auf 17 Theile Aetzsublimat 12¼ Theil Quecksilber.

das Sublimationsfeuer ausgehen und das Gefäfs erkalten; vor dessen gänzlicher Erkaltung umwickelt man das Gefäfs mit in (kaltem Wasser) nafsgemachter Leinwand, damit selbes zerspringe, worauf man die sublimirte Masse herausnimmt.

f) Nur in dem Falle, wenn das Verreiben beider Zuthaten nicht genau, und die Sublimation unregelmäfsig vor sich gegangen ist, und daher beide Substanzen nicht in eine innige Verbindung getreten sind, sich also eine bedeutende Menge Quecksilber und Aetzsublimat frey vorfindet, mufs Alles genau vermengt, und neuerdings sublimirt werden. Ist diefs nicht der Fall, so mufs

g) die aufsublimirte Masse sorgfältig von dem etwaigen Rückstande gesondert, von den anhängenden Glassplittern, wie auch durch Bürsten von den vorhandenen Quecksilberkügelchen befreyt, und dann zerrieben werden; dieses Zerreiben aber mufs

h) auf einem harten Präperirsteine, oder in einem gläsernen Mörser mit gleichem Pistille geschehen, damit nichts vom weichen Mörser abgerieben werde, und unter das Präparat komme. Dabei wird selbes mit Alkohol befeuchtet, um das Verstauben zu verhüten; auch soll diese Arbeit wo möglich an einem dunkeln Orte vorgenommen werden, weil sonst dieses Präparat durch Einwirkung des Lichtes grau wird.

i) Das Aussüfsen dieses Präparates mufs mit heifsem destillirten Wasser so lange geschehen, bis in dem Absüfswasser zugesetztes Kalkwasser keine gelbliche Trübung mehr hervorbringt. Das längere Auskochen desselben, besonders mit Zusatz von Salmiak, ist nicht anzurathen, weil es hierdurch eine Veränderung erleidet; zuletzt kann man solches schlämmen, um die gröberen Theile abzusondern, und dann im Schatten trocknen.

Javel hat vorgeschlagen, dieses Präparat bei der Sublimation sogleich in Pulvergestalt zu bringen, wenn man nämlich die Operation aus einer kurz- und weithalsigen Retorte unternimmt, an diese eine mit Wasser versehene Vorlage anlegt, und die sich entwickelnden Dämpfe ins Wasser, das immer heifs erhalten werden mufs, treten läfst, wodurch selbe zwar verdichtet, aber in pulverigem Zustand versetzt werden. Jedoch ist diese Operation mit Schwierigkeiten verknüpft, besonders

gegen das Ende, wo das in der Vorlage befindliche Wasser leicht in die Retorte übersteigt. Auch kann der Retortenhals leicht verstopft oder abgesprengt werden u. s. w.

Henry hat eine etwas verbesserte Methode angegeben, nach welcher man den versüfsten Quecksilber-Sublimat aus der einen, und Wasserdämpfe aus der andern Retorte in einen Ballon, der unterwärts tubulirt und mit einer *Woulfe*'schen Flasche versehen ist, treten läfst, wodurch ebenfalls derselbe in Pulvergestalt versetzt wird, und sich in der untern, mit einem Sicherheitsrohre versehenen Flasche sammelt; aber auch diese Operation ist verschiedener Umstände wegen beschwerlich.

§. 452. Der Vorgang bei Darstellung des versüfsten Quecksilber-Sublimats ist nach den verschiedenen Ansichten über die Salzsäure ebenfalls verschieden. Nach der ältern Theorie nimmt das Quecksilberoxyd des Aetzsublimats noch ein Verhältnifs Quecksilber auf, und bildet dann Quecksilberoxydul, welches mit der vorhandenen Salzsäure salzsaures Quecksilberoxydul darstellt. Nach der neuern Vorstellung nimmt das Quecksilber-Perchlorid noch 1 Verhältnifs Quecksilber auf, und wird dadurch in Quecksilber-Prochlorid verwandelt.

Die meisten Pharmacopöen lassen dieses Präparat auf gleiche Weise, nur in veränderlicher Quantität der Ingredienzien bereiten; so werden nach einigen Vorschriften gleiche Theile von Aetzsublimat und Quecksilber, oder 12 Theile des erstern und 9 — 10 Theile des letztern, nach der Pariser Pharmacopöe 24 Theile Quecksilber-Perchlorid und 15 Theile Metall genommen; in manchen Dispensatorien ist vorgeschrieben, das Präparat einer zweyten Sublimation zu unterwerfen, so wie nach Andern dasselbe Anfangs mit salmiakhältigem Wasser gewaschen werden soll, um den anhängenden Aetzsublimat zu entfernen, was aber viele Chemiker nicht gestatten wollen, weil hierdurch auch die Löslich- oder respective Zersetzbarkeit des Aetzsublimats begünstiget wird.

Es gibt noch nachfolgende drey Methoden, nach welchen Calomel dargestellt werden kann, die gleich-

falls in einigen Pharmacopöen aufgenommen worden sind, nämlich:

a) Man löse Quecksilber auf die bereits angeführte, und bei Darstellung des *Hahnemann*'schen Quecksilberniederschlages näher beschriebene Weise dergestalt in verdünnter Salpetersäure auf, dafs man das Metall allmälig in kalte verdünnte Salpetersäure einträgt, bis nichts mehr aufgenommen wird, die von dem ungelösten Metall abgegossene Quecksilber-Solution wird mit einer geringen Quantität reiner Salpetersäure angesäuert, mit ungefähr 15 Theilen destillirtem Wasser verdünnt; entsteht eine Trübung, so tropft man noch etwas Salpetersäure bis zur Aufhellung zu, worauf man selbe, wenn nöthig, filtrirt, dann eine gleichfalls reine, mit 20 Theilen Wasser bewirkte Kochsalzauflösung unter häufigem Umrühren so lange zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, von dem man die oben anstehende Flüfsigkeit ab-, heifses Wasser dagegen aufgiefst, das durch starkes Bewegen mit selbem in Berührung gebracht wird; hat sich der Präcipitat neuerdings abgesetzt, so wird diese Operation mit warmem Wasser noch so oft wiederholt, bis das letzte geschmacklos abläuft.

Die Bildung dieses früher unter dem Namen *Mercurius cosmeticus* unterschiedenen Niederschlages erfolgt auf die beim Hornsilber angegebene Art, ist nämlich die Kochsalzauflösung salzsaures Natron, so erfolgt, nachdem die Salpetersäure an das Natron übergegangen ist, die Zersetzung der Salzsäure und des Quecksilberoxyduls, aus deren Bestandtheilen Wasser und einfach Chlorquecksilber gebildet wird; ist aber die Kochsalzauflösung flüfsiges Natriumchlorid, so geht das Chlor desselben an das Quecksilber, das mit selbem verbunden gewesene Oxygen an das Natrium über, womit sich nun die vorhandene Salpetersäure vereiniget; war keine überschüfsige Säure vorhanden, so bildet sich auch basisch salpetersaures Quecksilberoxydul, welches mitgefällt, aber das Präparat dadurch

verunreinigt wird. Das so gewonnene einfache Quecksilberchlorid ist jedoch nach der Behauptung mehrerer Aerzte heftiger wirkend, als jenes auf trockenem Wege dargestellte, wahrscheinlich weil es feiner zertheilt und im Hydratzustande vorhanden ist, sonach von den Aufsauggefäfsen leichter aufgenommen wird.

b) Man bereitet sich auf die bei der Aetzsublimat-Auflösung angegebene Weise schwefelsaures Quecksilberoxyd, welches man zur vollständigsten Trockenheit bringt; 30 Theile dieses Salzes werden in einem Glasmörser unter Befeuchten mittelst wenigem Weingeist mit 20 Theilen metallischem Quecksilber so lang gerieben, bis alle Metallkügelchen verschwunden sind, dazu werden 25 Theile trockenes Kochsalz gemengt, und wie nach der officinellen Art einer Sublimation unterworfen. Da durch Zusammenreiben von schwefelsauerm Quecksilberoxyd mit metallischem Quecksilber jenes sich in ein Oxydulsalz verwandelt, so wird auch, letzteres mit Kochsalz zusammengebracht, nach der S. 698 beschriebenen Art die Zersetzung erfolgen; da jedoch hier mehr Quecksilber vorhanden ist, nur einfach Quecksilberchlorid gebildet.

c) Zwanzig Theile Quecksilber, 8 Theile Kochsalz, 6 Theile Manganhyperoxyd und 11 Theile Vitriolöhl werden auf gleiche Weise, wie beim Aetzsublimat angegeben, behandelt, wobei, da mehr als dort Quecksilber angegeben ist, sich auch einfach Quecksilberchlorid bilden wird.

Der Calomel bildet im sublimirten *) Zustande

*) Von schöner Beschaffenheit kann man den Calomel erhalten, wenn man den Kolben, worin das zu sublimirende Gemenge enthalten ist, bis auf den Hals ganz in den Sand eingräbt, Anfangs gelindes, dann aber rascheres, bis zur stärksten Glühhitze vermehrtes Feuer gibt, so dafs die sich bildende Verbindung ins anfangende Schmelzen geräth, nun aber schnell den Sand bis auf die Hälfte zurückschiebt, wo dann der Calomel crystallinisch sich sublimirt.

eine ungefärbte, durchsichtige, glasglänzende, crystallinische, dichte Masse, die ein faseriges Gefüge besitzt, und aus zusammengehäuften, zugespitzten Prismen besteht, nach dem Zerreiben ein gelblicht-weifses Pulver darstellt; insbesondere ist selbe an jener Fläche, wo sie mit dem Glase in Berührung war, ganz glatt und minder weifs; sonst ist dieser Stoff geruch- und geschmacklos, im Wasser, wie auch im kalten Weingeist*) unlöslich, von spec. Gew. zwischen 7,200 bis 12,350; dem Lichte ausgesetzt wird er dunkler, in der Hitze sublimirt, jedoch geht er auch zum Theil in Quecksilber und Perchlorid über; zersetzt wird diese Verbindung durch Alkalien auf nassem, dann durch Metalle, Jod, Schwefel, Phosphor etc. auf trockenem Wege; nicht minder erleidet er durch Kochen mit Salpeter-, Schwefel-, Salzsäure und salzsaure Salze eine Veränderung, indem Aetzsublimat, und bei Anwendung der erstern zwey Säuren auch diesen entsprechende Salze gebildet werden, wogegen beim Kochen mit Salzsäure Quecksilber frey wird. Eine eigenthümliche Decomposition erleidet der Calomel durch andere, mehr oder weniger zusammengesetzte Stoffe, wozu besonders die flüfsige Blausäure (demnach auch das Kirschlorbeerwasser etc.), der Kermes und Goldschwefel gehören, welch letztere unter Mitwirkung des Wassers, wie auch der milde Quecksilbersublimat eine Zersetzung erleiden, indem sie gegenseitig Bestandtheile abgeben.

Der Hauptfehler dieses Präparats besteht in Quecksilber-Aetzsublimat, der nämlich bei der gewöhnlichen Darstellungsweise der Umwandlung in Calomel wegen nicht genauem Verreiben mit Quecksilber, oder andern Ursachen entging, oder bei den andern Darstellungsarten sich erst bildete. Diese Beimengung ergibt sich dadurch, dafs man selben im pulverigen

*) Läfst man auf den Calomel kochendes Wasser und so auch heifsen Alkohol wirken, so wird immer etwas aufgenommen, und zwar, wie es scheint, um so mehr, je älter selber geworden ist.

Zustande mit der 6fachen Menge Weingeist in einer Flasche längere Zeit schüttelt, die Flüfsigkeit dann abgiefst und Kalkwasser zusetzt, wo eine gelbe Färbung das Vorhandenseyn dieses giftigen Stoffes anzeigen wird; früher glaubte man den milden Quecksilbersublimat durch eine mehrmals vorgenommene Sublimation zu verbessern, und nannte solchen sechsmal sublimirt, vorzugsweise Calomel (*Calomelas*), den neunmal sublimirten, *Panacea mercurialis*, dreyzehnmal so behandelt aber *Aquila alba*; allein bei jedesmaliger Sublimation geht ein Theil hiervon, wie angegeben, in doppelt Chlorquecksilber und Metall über, daher dieses eigentlich eine Verschlimmerung ist. Hat man das vorhandene anhängende Quecksilber nicht sorgfältig vom sublimirten Calomel entfernt, so verreibt sich dieses beim Präpariren, und gibt selbem eine graue Farbe; digerirt man dann ein solches Präparat mit reiner, verdünnter Salpetersäure, so wird sich das vorhandene Metall unter Gasentwicklung auflösen; sonst darf der Calomel dem damit in Berührung gesetzten Wasser nichts mittheilen, erhitzt kein Gas von etwa beigemengtem basisch salpetersauerm Quecksilberoxydul entwickeln, endlich sich ohne Rückstand verflüchtigen.

Der in chemischen Fabriken bereitete milde Quecksilbersublimat mufs jederzeit auf die angegebene Weise untersucht und auf etwa vorhandene fremde Beimengungen geprüft werden, sonach nur gelblicht-weifs, höchst fein zertheilt seyn, an den Alkohol nichts abgeben, und sich ohne Rückstand verflüchtigen. Ein graues, grobpulveriges, scharf anzufühlendes Präparat mufs verworfen werden.

Quecksilber und Jod.

§. 453. Auch diese beiden Stoffe verbinden sich in 2 Verhältnifsen, nämlich zu einfach und doppelt Jodquecksilber, die beide als Arzneymittel angewendet werden.

Das einfache Jodquecksilber, Quecksilberprojodid, oder nach der ältern Ansicht über die Salzsäure, jodsaures Queckoxydul (*Projodidum hydrargyri*, *Hydrargyrum jodatum*, *Hydrargyrum oxydulatum jodicum*) genannt, wird erhalten, wenn man stark verdünntes, filtrirtes, säuerliches, salpetersaures Quecksilberoxydul mit einer gleichfalls

verdünnten Auflösung des hydrojodsauern Kali, das etwas überschüfsiges Kali enthalten kann, so lang zusetzt, bis kein grüner Niederschlag mehr erfolgt, den man dann auf ein Filtrum sammelt, sorgfältig mit Wasser auswäscht, bis nämlich etwas von der durchgegangenen Flüfsigkeit mit reinem Ammoniak versetzt, nicht mehr getrübt wird, wornach er vorsichtig gegen das Licht geschützt, getrocknet und aufbewahrt wird.

Beim Zusammenkommen obiger zwey Salze wird zuerst die Salpetersäure des Quecksilbersalzes an das Kali übergehen; die mit letzterm verbunden gewesene Hydrojodsäure und das Quecksilberoxydul zersetzen sich gegenseitig, indem das Oxygen des letztern mit dem Hydrogen der erstern Wasser bildet, wornach Jod und Quecksilber frey werden, die sich vereinigen und oben bezeichnete Verbindung darstellen; ist aber das Jodsalz nach Ansicht einiger Chemiker auch in der Auflösung als Kaliumjodid enthalten, dann mufs das Quecksilbersalz sowohl die Säure als den Sauerstoff an das Kalium abgeben, wornach gleichfalls Jod und Quecksilber in Berührung kommen, einfach Quecksilberjodid bilden, das zu Boden fällt, während in der Flüfsigkeit gleichfalls salpetersaures Kali enthalten ist; enthielt die Quecksilber-Solution auch Oxydsalz, dann fällt gegen Ende der Operation auch ein rother Präcipitat zu Boden, oder das ganze Präparat hat eine grünlicht-gelbe Farbe. Nach der ältern Ansicht zersetzen sich das zusammenkommende jodsaure Kali und salpetersaure Quecksilberoxydul gegenseitig, wornach vorerwähntes Kalisalz, dann jodsaures Quecksilberoxydul gebildet wird.

Das mehrmals benannte Präparat bildet ein hellgrünes Pulver, welches geruch- und fast geschmacklos, im Wasser und Weingeist unlöslich ist, dem Sonnenlichte ausgesetzt dunkelgrün wird, schnell erhitzt sich unverändert verflüchtiget, aber durch allmälig gesteigerte Hitze in Quecksilber und in die nachfolgende Verbindung übergeht.

§. 455. Das doppelt Quecksilberjodid, Quecksilberperjodid, oder nach den Antichlorinisten jodsaures Quecksilberoxyd (*Perjodum hydrargyri*, *Hydrargyrum bijodatum*, *Jodas hydrargyri oxydati*) genannt, wird erhalten, wenn man 100 Theile ganz neutrales jodwasserstoffsaures Kali in einer beträchtlichen Menge destillirtem Wasser aufgelöst, einer gleichfalls verdünnten wässerigen Solution von 72$\frac{3}{4}$ Theilen Aetzsublimat nach und nach unter häufigem Umrühren zusetzt, den erhaltenen Niederschlag auf ein Filtrum sammelt, sorgfältig auswäscht, bis nämlich das Wasser ganz geschmacklos abläuft, worauf man denselben im Schatten trocknet und aufbewahrt.

Die Bildung dieses Präparates erfolgt ganz analog dem vorigen, nur mit dem Unterschiede, dafs, weil hier salzsaures Quecksilberoxyd oder ein Perchlorid vorhanden ist, auch die doppelte Quantität des Jodsalzes zersetzt, mithin ein doppel Quecksilberjodid gebildet wird. Bei beiden Präparaten ist vorzüglich darauf zu sehen, dafs keine bedeutende Quantität unzersetztem Quecksilber- oder Jodsalzes vorhanden sey, weil sich dieselben in den beiden Salz-Solutionen auflösen, demnach es auch nöthig ist, den Niederschlag alsobald von der Flüfsigkeit zu trennen.

Dieses Präparat bildet ein schönes scharlachrothes Pulver, welches geruch- und geschmacklos, im Wasser nicht, aber in heifsem Alkohol und Aether löslich ist, dem Lichte ausgesetzt braun wird, in der Hitze aber sich verflüchtiget.

Aus 20 Gran dieses doppel Quecksilberjodids und 1$\frac{1}{2}$ Unze Weingeist, und so auch mit Aether werden Auflösungen oder sogenannte Tincturen (*Tinctura seu Solutio deutojodureta mercurii alcoholica et aetherea*) bereitet.

Quecksilber und Brom.

§. 456. Auch von diesen Stoffen kennt man 2 Verbindungen, nämlich einfach und doppelt Brom-

Quecksilber, worunter vorzüglich ersteres als Arzneymittel versucht wurde. Dieses wird entweder dadurch bereitet, dafs man 9 Theile doppel Bromquecksilber und 5 Theile Quecksilber genau vermengt, und dann, so wie beim Calomel beschrieben, sublimirt, oder man stellt sich solches, wie dieses, auf nassem Wege durch Zersetzung einer etwas säuerlichen salpetersauern Quecksilberoxydul-Solution mit einer Lösung des hydrobromsauern Kali, Aussüfsen des Niederschlages etc. dar, dessen Bildung ganz analog mit jener des Calomels vor sich geht, nur mit dem Unterschiede, dafs dort ein Chlorid, hier ein Bromid gebildet wird; auch kömmt die sublimirte Masse und der Niederschlag ganz mit dem einfachen Chlorquecksilber überein, je nachdem dieser auf trockenem oder nassem Wege bereitet worden, ist auch geruch- und geschmacklos, im Wasser unlöslich, in der Hitze flüchtig, und läfst sich auch auf gleiche Weise, wie jenes, zersetzen.

§. 457. Doppel Quecksilberbromid, Quecksilberperbromid (*Perbromidum hydrargyri*, *Hydrargyrum bibromatum*) kann durch unmittelbares Zusammenbringen beider Stoffe unter Feuererscheinung, oder successive unter Beiseyn von Wasser durch Schütteln, ferner durch Auflösen des Quecksilberoxydes in Hydrobromsäure, dann durch Sublimation von 1 Verhältnifs schwefelsauerm Quecksilberoxyd und 2 Antheilen Bromkalium dargestellt, wie auch erhalten werden, wenn man letzteres in destillirtem Wasser auflöset, dazu eine salpetersaure Quecksilberoxydsolution, die ein Mischungsgewicht des Salzes enthält, gieſst, die Auflösungen zur Trockenheit verdampft, und die gebildete Quecksilber-Bromverbindung vom entstandenen salpetersauern Natron mit Alkohol auszieht, und sie dann durch Abdampfen und Crystallisiren rein darstellt. Selbe crystallisirt in säulenförmig zugespitzten kleinen Prismen, die einen widerlich scharf metallischen Geschmack besitzen, im Wasser schwer, leichter im Alkohol und Aether löslich sind, sich in der Hitze sublimiren lassen, sonach

in diesen Eigenschaften, dann in den Zersetzungen sich wie der Quecksilberätzsublimat verhalten, von welchem sich diese und so erstere Verbindung vom Calomel dadurch unterscheidet, dafs sie mit Chlor in Berührung gebracht, das Brom in dunkelrothen Dämpfen fahren lassen.

Quecksilber und Schwefel.

§. 458. Beide Stoffe können sich gleichfalls in zwey Verhältnifsen verbinden.

Die Verbindung mit dem geringern Antheile Schwefel, nämlich das einfach Schwefelquecksilber, Quecksilber-Prosulfurid bildet sich, wenn man eine Auflösung von salpetersauerm Quecksilberoxydul mittelst Schwefelwasserstoff oder einfach hydrothionsauerm Kali bis zur vollständigen Zerlegung versetzt, wo ein schwarzer, pulveriger, geschmack- und geruchloser, im Wasser unlöslicher Niederschlag erfolgt, der, einer höhern Temperatur ausgesetzt, unter Entwicklung von Quecksilberdämpfen, so auch durch Behandlung mit Aetzkalilauge in Zinnober übergeht. Mit einer veränderlichen Menge Schwefel gemengt, wurde diese Substanz als *Kriel's* schlafmachendes Pulver (*Pulvis hynoptious Krielii*, *Aethiops narcoticus K.*) verwendet, und mittelst Zersetzung der salpetersauern Quecksilberoxydul-Lösung durch eine Schwefelleber-Solution erhalten.

Die Verbindung mit dem gröfsern Verhältnifs Schwefel oder das doppel Schwefelquecksilber, Quecksilber-Persulfurid, rothes Schwefelquecksilber ist bekannt unter dem Namen Zinnober (*Hydrargyrum persulfuratum*, *Sulfuretum hydrargyri rubrum*, *Cinnabaris*, *Vermillon*), kömmt in der Natur schon gebildet vor, und wird fabriksmäfsig durch Sublimation des durch Schütteln oder Schmelzen bereiteten Quecksilbermohres dargestellt, wie solches umständlicher im 1. Bande S. 157 u. s. f.

beschrieben wurde, welcher sublimirte Zinnober dann mehrmals gemahlen, und unter dem Namen *Vermillon* in Handel gesetzt wird. Zum pharmaceutischen Gebrauche wird nach den meisten Pharmacopöen der käufliche Zinnober verwendet, der nach mehreren Angaben durch Sublimation, nach andern der in ganzen Stücken eingekaufte, auf einem Präparir-Steine unter Anfeuchten mit Wasser, Schlämmen und Auswaschen, ja selbst durch Auskochen gereiniget, getrocknet, und dann erst zum Arzneygebrauche vorräthig zu halten ist. Nach mehreren Dispensatorien wird Zinnober zu bereiten vorgeschrieben, wie auch in dem Apothekerbuche vom Jahre 1780 und 1794 nachfolgende Bereitungsart, um den sogenannten künstlichen Zinnober (*Cinnabaris artificialis sive factitia*) darzustellen, enthalten ist: Man schmelze 1 Unze Schwefel in einem irdenen unglasirten Gefäfse bei mäfsigem Feuer, und vermenge hiermit unter beständigem Umrühren 7 Unzen Quecksilber, das man durch Leder drückt; ist Alles in eine schwarze Masse übergegangen, so wird sie nach dem Erkalten in einen gläsernen Kolben gebracht, woraus man dieselbe bei starkem Feuer aufsublimirt, und den Sublimat dann zu einem feinen Pulver zerreibt. Die Angaben der andern Pharmacopöen weichen in der Quantität des zu nehmenden Schwefels und Quecksilbers ab, jedoch ist das Verhältnifs von 1 zu 7 das beste.

Will man auf diese Weise Zinnober darstellen, so ist Folgendes zu beobachten:

a) Die Schmelzung mufs in einem mehr weiten als tiefen Gefäfse mit flachem Boden von angegebener Materie bei gelindem Feuer vorgenommen werden, damit die Masse, nachdem das Quecksilber auf die erwähnte Weise eingetragen worden, sich nicht plötzlich entzünde. Ist dieses aber geschehen, so mufs das Gefäfs sogleich vom Feuer entfernt und bedeckt werden, damit die Masse wieder verlösche.

b) Die schwarze Masse wird vor dem Sublimiren, um sie gleichförmiger zu machen, zu Pulver zerrieben; zur Sublima-

in diesen Eigenschaften, dann in den Zersetzungen sich wie der Quecksilberätzsublimat verhalten, von welchem sich diese und so erstere Verbindung vom Calomel dadurch unterscheidet, dafs sie mit Chlor in Berührung gebracht, das Brom in dunkelrothen Dämpfen fahren lassen.

Quecksilber und Schwefel.

§. 458. Beide Stoffe können sich gleichfalls in zwey Verhältnifsen verbinden.

Die Verbindung mit dem geringern Antheile Schwefel, nämlich das einfach Schwefelquecksilber, Quecksilber-Prosulfurid bildet sich, wenn man eine Auflösung von salpetersauerm Quecksilberoxydul mittelst Schwefelwasserstoff oder einfach hydrothionsauerm Kali bis zur vollständigen Zerlegung versetzt, wo ein schwarzer, pulveriger, geschmack- und geruchloser, im Wasser unlöslicher Niederschlag erfolgt, der, einer höhern Temperatur ausgesetzt, unter Entwicklung von Quecksilberdämpfen, so auch durch Behandlung mit Aetzkalilauge in Zinnober übergeht. Mit einer veränderlichen Menge Schwefel gemengt, wurde diese Substanz als *Kriel's* schlafmachendes Pulver (*Pulvis hynoptious Krielii*, *Aethiops narcoticus K.*) verwendet, und mittelst Zersetzung der salpetersauern Quecksilberoxydul-Lösung durch eine Schwefelleber-Solution erhalten.

Die Verbindung mit dem gröfsern Verhältnifs Schwefel oder das doppel Schwefelquecksilber, Quecksilber-Persulfurid, rothes Schwefelquecksilber ist bekannt unter dem Namen Zinnober (*Hydrargyrum persulfuratum*, *Sulfuretum hydrargyri rubrum*, *Cinnabaris*, *Vermillon*), kömmt in der Natur schon gebildet vor, und wird fabriksmäfsig durch Sublimation des durch Schütteln oder Schmelzen bereiteten Quecksilbermohres dargestellt, wie solches umständlicher im 1. Bande S. 157 u. s. f.

beschrieben wurde, welcher sublimirte Zinnober dann mehrmals gemahlen, und unter dem Namen *Vermillon* in Handel gesetzt wird. Zum pharmaceutischen Gebrauche wird nach den meisten Pharmacopöen der käufliche Zinnober verwendet, der nach mehreren Angaben durch Sublimation, nach andern der in ganzen Stücken eingekaufte, auf einem Präparir-Steine unter Anfeuchten mit Wasser, Schlämmen und Auswaschen, ja selbst durch Auskochen gereiniget, getrocknet, und dann erst zum Arzneygebrauche vorräthig zu halten ist. Nach mehreren Dispensatorien wird Zinnober zu bereiten vorgeschrieben, wie auch in dem Apothekerbuche vom Jahre 1780 und 1794 nachfolgende Bereitungsart, um den sogenannten künstlichen Zinnober (*Cinnabaris artificialis sive factitia*) darzustellen, enthalten ist: Man schmelze 1 Unze Schwefel in einem irdenen unglasirten Gefäfse bei mäfsigem Feuer, und vermenge hiermit unter beständigem Umrühren 7 Unzen Quecksilber, das man durch Leder drückt; ist Alles in eine schwarze Masse übergegangen, so wird sie nach dem Erkalten in einen gläsernen Kolben gebracht, woraus man dieselbe bei starkem Feuer aufsublimirt, und den Sublimat dann zu einem feinen Pulver zerreibt. Die Angaben der andern Pharmacopöen weichen in der Quantität des zu nehmenden Schwefels und Quecksilbers ab, jedoch ist das Verhältnifs von 1 zu 7 das beste.

Will man auf diese Weise Zinnober darstellen, so ist Folgendes zu beobachten:

a) Die Schmelzung mufs in einem mehr weiten als tiefen Gefäfse mit flachem Boden von angegebener Materie bei gelindem Feuer vorgenommen werden, damit die Masse, nachdem das Quecksilber auf die erwähnte Weise eingetragen worden, sich nicht plötzlich entzünde. Ist dieses aber geschehen, so mufs das Gefäfs sogleich vom Feuer entfernt und bedeckt werden, damit die Masse wieder verlösche.

b) Die schwarze Masse wird vor dem Sublimiren, um sie gleichförmiger zu machen, zu Pulver zerrieben; zur Sub-

in diesen Eigenschaften, dann in den Zersetzungen sich wie der Quecksilberätzsublimat verhalten, von welchem sich diese und so erstere Verbindung vom Calomel dadurch unterscheidet, dafs sie mit Chlor in Berührung gebracht, das Brom in dunkelrothen Dämpfen fahren lassen.

Quecksilber und Schwefel.

§. 458. Beide Stoffe können sich gleichfalls in zwey Verhältnifsen verbinden.

Die Verbindung mit dem geringern Antheile Schwefel, nämlich das einfach Schwefelquecksilber, Quecksilber-Prosulfurid bildet sich, wenn man eine Auflösung von salpetersauerm Quecksilberoxydul mittelst Schwefelwasserstoff oder einfach hydrothionsauerm Kali bis zur vollständigen Zerlegung versetzt, wo ein schwarzer, pulveriger, geschmack- und geruchloser, im Wasser unlöslicher Niederschlag erfolgt, der, einer höhern Temperatur ausgesetzt, unter Entwicklung von Quecksilberdämpfen, so auch durch Behandlung mit Aetzkalilauge in Zinnober übergeht. Mit einer veränderlichen Menge Schwefel gemengt, wurde diese Substanz als *Kriel's* schlafmachendes Pulver (*Pulvis hynoptious Krielii*, *Aethiops narcoticus K.*) verwendet, und mittelst Zersetzung der salpetersauern Quecksilberoxydul-Lösung durch eine Schwefelleber-Solution erhalten.

Die Verbindung mit dem gröfsern Verhältnifs Schwefel oder das doppel Schwefelquecksilber, Quecksilber-Persulfurid, rothes Schwefelquecksilber ist bekannt unter dem Namen Zinnober (*Hydrargyrum persulfuratum*, *Sulfuretum hydrargyri rubrum*, *Cinnabaris*, *Vermillon*), kömmt in der Natur schon gebildet vor, und wird fabriksmäfsig durch Sublimation des durch Schütteln oder Schmelzen bereiteten Quecksilbermohres dargestellt, wie solches umständlicher im 1. Bande S. 157 u. s. f.

beschrieben wurde, welcher sublimirte Zinnober dann mehrmals gemahlen, und unter dem Namen *Vermillon* in Handel gesetzt wird. Zum pharmaceutischen Gebrauche wird nach den meisten Pharmacopöen der käufliche Zinnober verwendet, der nach mehreren Angaben durch Sublimation, nach andern der in ganzen Stücken eingekaufte, auf einem Präparir-Steine unter Anfeuchten mit Wasser, Schlämmen und Auswaschen, ja selbst durch Auskochen gereiniget, getrocknet, und dann erst zum Arzneygebrauche vorräthig zu halten ist. Nach mehreren Dispensatorien wird Zinnober zu bereiten vorgeschrieben, wie auch in dem Apothekerbuche vom Jahre 1780 und 1794 nachfolgende Bereitungsart, um den sogenannten künstlichen Zinnober (*Cinnabaris artificialis sive factitia*) darzustellen, enthalten ist: Man schmelze 1 Unze Schwefel in einem irdenen unglasirten Gefäfse bei mäfsigem Feuer, und vermenge hiermit unter beständigem Umrühren 7 Unzen Quecksilber, das man durch Leder drückt; ist Alles in eine schwarze Masse übergegangen, so wird sie nach dem Erkalten in einen gläsernen Kolben gebracht, woraus man dieselbe bei starkem Feuer aufsublimirt, und den Sublimat dann zu einem feinen Pulver zerreibt. Die Angaben der andern Pharmacopöen weichen in der Quantität des zu nehmenden Schwefels und Quecksilbers ab, jedoch ist das Verhältnifs von 1 zu 7 das beste.

Will man auf diese Weise Zinnober darstellen, so ist Folgendes zu beobachten:

a) Die Schmelzung mufs in einem mehr weiten als tiefen Gefäfse mit flachem Boden von angegebener Materie bei gelindem Feuer vorgenommen werden, damit die Masse, nachdem das Quecksilber auf die erwähnte Weise eingetragen worden, sich nicht plötzlich entzünde. Ist dieses aber geschehen, so mufs das Gefäfs sogleich vom Feuer entfernt und bedeckt werden, damit die Masse wieder verlösche.

b) Die schwarze Masse wird vor dem Sublimiren, um sie gleichförmiger zu machen, zu Pulver zerrieben; zur Sublima-

in diesen Eigenschaften, dann in den Zersetzungen sich wie der Quecksilberätzsublimat verhalten, von welchem sich diese und so erstere Verbindung vom Calomel dadurch unterscheidet, dafs sie mit Chlor in Berührung gebracht, das Brom in dunkelrothen Dämpfen fahren lassen.

Quecksilber und Schwefel.

§. 458. Beide Stoffe können sich gleichfalls in zwey Verhältnifsen verbinden.

Die Verbindung mit dem geringern Antheile Schwefel, nämlich das einfach Schwefelquecksilber, Quecksilber-Prosulfurid bildet sich, wenn man eine Auflösung von salpetersauerm Quecksilberoxydul mittelst Schwefelwasserstoff oder einfach hydrothionsauerm Kali bis zur vollständigen Zerlegung versetzt, wo ein schwarzer, pulveriger, geschmack- und geruchloser, im Wasser unlöslicher Niederschlag erfolgt, der, einer höhern Temperatur ausgesetzt, unter Entwicklung von Quecksilberdämpfen, so auch durch Behandlung mit Aetzkalilauge in Zinnober übergeht. Mit einer veränderlichen Menge Schwefel gemengt, wurde diese Substanz als *Kriel's* schlafmachendes Pulver (*Pulvis hynoptious Krielii*, *Aethiops narcoticus K.*) verwendet, und mittelst Zersetzung der salpetersauern Quecksilberoxydul-Lösung durch eine Schwefelleber-Solution erhalten.

Die Verbindung mit dem gröfsern Verhältnifs Schwefel oder das doppel Schwefelquecksilber, Quecksilber-Persulfurid, rothes Schwefelquecksilber ist bekannt unter dem Namen Zinnober (*Hydrargyrum persulfuratum*, *Sulfuretum hydrargyri rubrum*, *Cinnabaris*, *Vermillon*), kömmt in der Natur schon gebildet vor, und wird fabriksmäfsig durch Sublimation des durch Schütteln oder Schmelzen bereiteten Quecksilbermohres dargestellt, wie solches umständlicher im 1. Bande S. 157 u. s. f.

beschrieben wurde, welcher sublimirte Zinnober dann mehrmals gemahlen, und unter dem Namen *Vermillon* in Handel gesetzt wird. Zum pharmaceutischen Gebrauche wird nach den meisten Pharmacopöen der käufliche Zinnober verwendet, der nach mehreren Angaben durch Sublimation, nach andern der in ganzen Stücken eingekaufte, auf einem Präparir-Steine unter Anfeuchten mit Wasser, Schlämmen und Auswaschen, ja selbst durch Auskochen gereiniget, getrocknet, und dann erst zum Arzneygebrauche vorräthig zu halten ist. Nach mehreren Dispensatorien wird Zinnober zu bereiten vorgeschrieben, wie auch in dem Apothekerbuche vom Jahre 1780 und 1794 nachfolgende Bereitungsart, um den sogenannten künstlichen Zinnober (*Cinnabaris artificialis sive factitia*) darzustellen, enthalten ist: Man schmelze 1 Unze Schwefel in einem irdenen unglasirten Gefäfse bei mäfsigem Feuer, und vermenge hiermit unter beständigem Umrühren 7 Unzen Quecksilber, das man durch Leder drückt; ist Alles in eine schwarze Masse übergegangen, so wird sie nach dem Erkalten in einen gläsernen Kolben gebracht, woraus man dieselbe bei starkem Feuer aufsublimirt, und den Sublimat dann zu einem feinen Pulver zerreibt. Die Angaben der andern Pharmacopöen weichen in der Quantität des zu nehmenden Schwefels und Quecksilbers ab, jedoch ist das Verhältnifs von 1 zu 7 das beste.

Will man auf diese Weise Zinnober darstellen, so ist Folgendes zu beobachten:

a) Die Schmelzung mufs in einem mehr weiten als tiefen Gefäfse mit flachem Boden von angegebener Materie bei gelindem Feuer vorgenommen werden, damit die Masse, nachdem das Quecksilber auf die erwähnte Weise eingetragen worden, sich nicht plötzlich entzünde. Ist dieses aber geschehen, so mufs das Gefäfs sogleich vom Feuer entfernt und bedeckt werden, damit die Masse wieder verlösche.

b) Die schwarze Masse wird vor dem Sublimiren, um sie gleichförmiger zu machen, zu Pulver zerrieben; zur Sublima-

tion ist ein Kolben — der nur bis auf ein Drittel mit selber angefüllt wird — auszuwählen, der einen flachen Boden und einen nicht zu langen, sondern mehr weiten Hals hat, damit solcher nicht verstopft und dann zersprengt werde.

c) Der Kolben kömmt so in das Sandbad, dafs der Sand über die Hälfte des Kolbenbauches reicht; die Operation selbst wird so geleitet, dafs man zuerst gelindes Feuer gibt, um den Inhalt gleichförmig zu erwärmen, wornach man es allmälig bis zum Glühen der Capelle vermehrt, und die Mündung mit einem Kreiden- oder Thonstöpsel, aber nur lose verstopft; die Glühhitze wird je nach Verhältnifs der Masse, zwey Stunden und auch länger unterhalten, bis sich nämlich Alles sublimirt hat.

d) Während der Sublimation mufs darauf gesehen werden, dafs sich die Mündung des Kolbens nicht verstopfe, demnach es nöthig ist, öfters in den Kolben mit einem Eisenstabe zu fahren, denn manchmal entzündet sich die Masse im Kolben, wodurch ein Zersprengen des Apparates verursacht werden kann. Um dieses zu verhüten, wird auch angerathen, das Zusammenschmelzen von Schwefel und Quecksilber so lang fortzusetzen, bis sie sich entzündet haben (siehe die Anmerkung a).

e) Nach geendigter Operation befreyt man den Zinnober auf die S. 703 angegebene Weise von der Glasmasse und dem etwa mit aufsublimirten Schwefel, und bringt ihn auf die beim Calomel angeführte Methode zu feinem Pulver, schlämmt selben, um die gröbern Theile abzusondern, trocknet und hebt ihn dann in, gegen das Licht geschützten Gefäfsen auf.

§. 459. Da die Bestandtheile des Zinnobers Schwefel und Quecksilber sind, so sind auch alle Arbeiten dahin abgesehen; die Vereinigung derselben zu begünstigen, daher, da nichts als Schwefel und Quecksilber in Berührung kommen, auch keine Zerlegung, sondern nur eine unmittelbare Verbindung der genannten Stoffe statt findet; jedoch haben auf die Schönheit des Zinnobers mehrere Umstände Einflufs, vorzüglich aber

1) Das Verhältnifs des Schwefels zum Quecksilber; da man gewöhnlich von ersterm mehr als das stöchiometrische Verhältnifs nimmt, um die anfängliche Vereinigung zu bewirken: so erhitzt man auch, um diesen Ueberschufs wieder zu entfernen, die Masse noch so

lang, bis sie sich entzündet hat, und läfst sie einige Zeit brennen, während welchem sich schweflige Säure entwickelt.

2) Je schneller die schwarze Masse zum Sublimiren gebracht wird, desto gleichförmiger und schöner ist der Zinnober, daher derselbe auch gewöhnlich im Kleinen nie so schön ausfällt als im Grofsen.

3) Die Vortheile, welche man beim Präpariren anwendet; denn der sublimirte Zinnober hat eine braunrothe Farbe, und erlangt die feurig rothe Beschaffenheit erst durch das Verreiben, vorzüglich aber durch Behandlung mit solchen Substanzen, die den Ueberschufs an Schwefel oder das beigemengte Quecksilber ausziehen, welch ersteres durch Digeriren mit schwacher Kalilauge, letzteres durch sehr verdünnte Salpetersäure bewirkt wird; jedoch findet wahrscheinlich durch die längere Berührung mit Wasser eine Umwandlung des Schwefelquecksilbers im Hydrat-Zustande statt, demnach auch die Darstellung des Zinnobers auf nassem Wege im Kleinen weit leichter gelingt als auf trockenem.

Zur Darstellung des Zinnobers auf nassem Wege gibt es viele Vorschriften und mehrere Methoden, worunter nachfolgende die vorzüglichsten sind:

a) Nach *Brunner* werden 300 Theile Quecksilber und 114 Theile Schwefel durch Reiben recht innig gemengt; je sorgfältiger dieses geschieht, desto leichter erfolgt die Bildung des Zinnobers; dem so erhaltenen Quecksilbermohr wird nun eine aus 75 Theilen Aetzkali und 400 Theilen Wasser bestehende Lauge nach und nach unter fortgesetztem Reiben zugesetzt, das Gemenge darauf in einer Porzellänschale bis auf etwa + 45° R. unter Anfangs fortgesetztem, später zeitweiligem Umrühren erwärmt, während welchem das verdunstete Wasser wieder ersetzt wird; hat sich nach mehrstündiger Digestion die Farbe der Masse in das braunrothe umgewandelt, so ist besonders darauf zu sehen, dafs genug Wasser vorhanden sey, sonst gestockt die Masse galertartig, und geht dann schwer in

Zinnober über; von diesem Puncte geht die Umänderung in Roth schneller vor sich; so, dafs nach einigen Stunden die gehörige Nuancirung herangekommen ist, wornach man sie noch eine kurze Zeit einer viel gelindern Digestions-Wärme aussetzt; der gebildete Zinnober wird nun ausgewaschen, geschlämmt, um das unverändert gebliebene Quecksilber zu entfernen, was jedoch auch durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure erfolgt.

b) Eine vorsichtig bereitete Schwefelleber — ein Theil in vier Theilen destillirtem Wasser aufgelöst — wird mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Quecksilber in einer Flasche so lang geschüttelt, bis alles Quecksilber verschwunden und in eine schwarze pulverige Substanz verwandelt worden ist; der Inhalt der Flasche wird nun in die Porzellänschale überleert, und, wie vorbeschrieben, der Digestions-Wärme unter häufigem Umrühren ausgesetzt; ist die braunrothe Färbung der Masse eingetreten, so wird das Gefäfs entfernt, die Flüfsigkeit von dem Pulver ab-, neues Wasser, dem man etwas Aetzkali zusetzt, aufgegossen und neuerdings digerirt, bis endlich die rothe Farbe hervorgerufen ist, wornach man den Zinnober, wie vorangegeben, behandelt. — Eben so kann man mit der flüfsigen Schwefelleber oder der Auflösung des Schwefels in Aetzkalilauge (S. 460) mit Quecksilber verfahren.

c) Quecksilber wird mit Beguinsgeist bis zu dessen Verschwinden geschüttelt, und das schwarze Pulver mit schwacher Aetzkalilauge, wie beschrieben, digerirt und behandelt; nur mufs in allen diesen Fällen chemisch reines Quecksilber genommen werden, sonst erlangt der Zinnober nicht die gehörige Schönheit.

Auch durch vollständige Zersetzung mehrerer Quecksilber-Verbindungen, besonders des Aetzsublimats oder schwefelsauern Quecksilberoxydes mit Schwefelwasserstoffgas, hydrothionsauerm Ammoniak oder Schwefelleberlösung bildet sich Doppel-Schwefelquecksilber in Gestalt eines schwarzen Pulvers, das durch

Erhitzen eine rothe Farbe annimmt und den gewöhnlichen Zinnober liefert. Wenn aber Schwefelwasserstoff nicht bis zur gänzlichen Zersetzung des Quecksilbersalzes zugegeben wird, so fällt ein weifser Niederschlag heraus, der eine Verbindung von Schwefelquecksilber und dem Quecksilbersalze, sonach, wenn Aetzsublimat auf diese Weise zersetzt wird, eine Doppelverbindung von Quecksilbersulfurid und Chlorid (siehe *Poggendorfs* Journal für Physik und Chemie 16. Band S. 356) ist.

Die Bildung des Zinnobers auf nassem Wege läfst sich folgendermassen erklären: Beim Zusammenkommen von Quecksilber, Schwefel und Aetzkalilauge bildet sich zuerst auf die S. 460 beschriebene Weise ververmög partieller Wasserzersetzung unterschweflig- und hydrothionigsaures Kali, welch letzteres Schwefel an das durch Reiben in feinzertheilten Zustand versetzte Quecksilber abgibt, das begünstiget durch die höhere Temperatur, in Quecksilbersulfurid übergeht, das aber noch ein Uebermafs von Schwefel besitzt, der ihm durch die Digestion mit der Lauge wieder entzohen wird; nur ist hierbei auf 2 Puncte Rücksicht zu nehmen, denn erstens darf die Erhitzung nicht zu weit gesteigert werden, und 2. mufs man die Schwefelkalilösung sogleich entfernen, wenn die rothe Farbe bereits zum Vorschein gekommen ist, sonst wird der Zinnober schmutzig braun, dem man nur schwierig durch längeres Reiben, Digeriren mit Wasser u. s. w. die rothe Farbe geben kann.

Bei Anwendung der Schwefelleber und des Beguinsgeistes findet ein ganz gleicher Vorgang statt; denn da letzterer hydrothionigsaures Ammoniak (S. 490) enthält, so gibt dieser Schwefel ab, und vorbeschriebener Vorgang findet statt; da Schwefelwasserstoff die Metallsalze, wie schon mehrmals angegeben, als Sulfuride fällt, so wird auch der im Aetzsublimat durch selbe hervorgebrachte schwarze Niederschlag gleichfalls ein Doppelsulfurid, und nur durch den Aggregat-

zustand verschieden seyn; denn während dem nachfolgenden Erhitzen wird gar nichts Gasförmiges ausgeschieden, und der aufsublimirte Zinnober ist dann in nichts verschieden.

§. 460. Der Zinnober bildet im sublimirten Zustande eine derbe rothbraune Masse von strahlig crystallinischer Textur, die oft halbmetallisch glänzend ist, und beim Ritzen einen hellrothen Strich zeigt, ein spec. Gew. von 8,100 bis 10,000 besitzt, übrigens spröde ist und sich leicht zerschlagen läfst; der pulverige ist schön scharlachroth, sonst wie jener geruch- und geschmacklos, luftbeständig, im Wasser, Alkohol und Oehlen unlöslich, in höherer Temperatur läfst er sich unverändert sublimiren, in offenen Gefäfsen hinlänglich erhitzt, verbrennt er mit blauer Flamme, wobei Quecksilber und schweflige Säure entwickelt werden; die wässerigen Säuren, und die verdünnten Kalilaugen haben keine Wirkung darauf; das Königswasser entzieht demselben das Quecksilber und läfst den Schwefel fallen, oder verwandelt ihn, je nach Verhältnifs desselben, auch in Schwefelsäure; durch mehrere Metalle, dann durch Alkalien wird er in der Hitze zersetzt und das Quecksilber (S. 681) ausgeschieden.

Die gehörige Beschaffenheit des Zinnobers ergibt sich aus den eben angeführten Eigenschaften, und den im 1. Bande S. 160 beschriebenen Proben, er darf nämlich weder an das Wasser, den Weingeist, der damit digerirten Essig- und Salzsäure, noch auch an das Ammoniak etwas abgeben, und hinlänglich erhitzt sich ohne Rückstand verflüchtigen; aus den aufgelösten oder den nach Erhitzung zurückgebliebenen Antheilen läfst sich die Beschaffenheit der etwa vorhandenen Beimengungen darthun, die nach den gewöhnlichen Angaben in Drachenblut, Mennig, rothem Eisenoxyd, Bolus und Ziegelmehl, oft auch in rothem Arsenik bestehen sollen, welch letzterer von Ammoniak aufgenommen wird; etwa vorhandenes freyes Quecksilber gibt sich durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure zu erkennen, so wie der freye Schwefel von der damit digerirten verdünnten Kalilauge aufgenommen wird. Uebrigens ist der fehlerhafte Zinnober minder

feurigroth, hat nicht das gehörige Aussehen, ist auch nicht so fein pulverig als der unverfälschte.

§. 461. Durch Zusammenreiben von Schwefel und Quecksilber erhält man ein schwarzes Pulver, das als Arzneymittel unter dem Namen:

Mineralischer Mohr, Quecksilbermohr, geschwefeltes Quecksilber, schwarzes Schwefelquecksilber (*Aethiops mineralis sive mercurialis*, *Sulfuretum hydrargyri nigrum*, *Hydrargyrum sulfuratum nigrum*) angewendet wird. Dasselbe scheint schon seit den ältesten Zeiten bekannt gewesen zu seyn, *Geber* erwähnt dessen; *Turquet de Majerne* führte es im 17. Jahrhunderte als Arzneymittel auf; *Harris* gab die Bereitungsart mittelst Zusammenreiben an, wornach man einen Quecksilbermohr mit und ohne Feuer bereitet (*Aethiops mineralis cum et sine igne paratus*) unterschied; welch beide Methoden auch im Dispensatorium vom Jahre 1780 angegeben sind; jedoch schon im Apothekerbuche von 1794 wurde jene durch Reiben darzustellen, vorgezogen, auch wurde das Verhältniss von gleichen Theilen Schwefel und Quecksilber auf 1 Theil des erstern und 2 Theile des letztern bestimmt, welche Vorschrift bisher unverändert beibehalten worden ist; selbe lautet sonach: 1 Unze gereinigten Schwefel in einem Glasmörser mit 2 Unzen allmälig zugesetztem Quecksilber so lange zu verreiben, bis alle Quecksilberkügelchen verschwunden sind, wornach man das schwarze Pulver aufbewahrt.

Um die beabsichtigte Vereinigung zu bewirken, ist es nöthig, nie mehr als die angegebene Quantität der Ingredienzien auf einmal in Arbeit, dann einen Mörser mit ebenem Boden und einen breiten, flachen Pistil zu nehmen, das Quecksilber nur in ganz kleinen Mengen, und eine zweyte Portion erst dann zuzusetzen, wenn die zweyte bereits vereiniget ist, das Reiben, wo möglich, ununterbrochen vorzunehmen,

und so lange damit anzuhalten, bis selbst mit der Luppe keine Metallkügelchen mehr zu bemerken sind.

Die meisten andern Pharmacopöen lassen gleiche Theile Schwefel und Quecksilber nehmen, und solche durch Reiben vereinigen, jedoch gestatten mehrere derselben, insbesondere das preufsische Apothekerbuch die Anwendung gelinder Wärme, ja selbst den Zusatz von etwas Wasser, um die Vereinigung der beiden Substanzen zu begünstigen; nach der bayerischen Pharmacopöe wird der Schwefel geschmolzen, und das erwärmte Quecksilber durch anhaltendes Umrühren zugesetzt.

Der nach diesen verschiedenen Methoden bereitete Quecksilbermohr wird aber in seiner Beschaffenheit sehr abweichen; der ohne alle Wärme und ohne allen Zusatz, z. B. von Beguinsgeist oder Schwefelleberlösung, wie man zur Beschleunigung des Verreibens angegeben hat, bereitete Quecksilbermohr enthält nämlich um so weniger von Doppel-Quecksilbersulfurid — das heifst, die Verbindung, in welcher Schwefel und das in Rede stehende Metall Zinnober bilden — je kürzere Zeit er gerieben worden, demnach das übrige Quecksilber und Schwefel nur gemengt vorhanden sind; wenn er daher lange genug gerieben worden, so geht alles Quecksilber in chemische Verbindung, und die mit dem Mineral-Mohr in Berührung gebrachte Salpetersäure wird dann kein Metall mehr aufnehmen, wornach derselbe aus Schwefelquecksilber und beigemengtem Schwefel bestehen wird, denn zur Bildung der ersten Verbindung wird ungleich weniger von letzterm erfordert; mit dem durch Reiben bis zu jenem Puncte dargestellten Mineralmohr, wo Salpetersäure kein Quecksilber mehr auszieht, ist jenes durch Schmelzen des Schwefels und inniges Verreiben des in erwärmtem Zustande zugesetzten Quecksilbers dargestellte Präparat ganz gleich, denn durch Wärme unterstützt, geschieht die chemische Vereinigung um so schneller; er kann jedoch, je nach dem Grade der

beim Schmelzen angewendeten Hitze und statt gefundener Berührung während der Operation, fein zertheiltes Quecksilber und Schwefel in ungleichem Verhältnisse enthalten. Nun kömmt es darauf an, welcher Quecksilbermohr der arzneylichen Anwendung am meisten entspricht, denn es ist doch keineswegs gleichgiltig, in welchem Zustande die Bestandtheile in einem Arzneymittel vorhanden sind, wornach es zu wünschen wäre, wenn Aerzte die chemische Verschiedenheit dieses und sonach einiger anderer Präparate mehr berücksichtigen wollten, und demnach, wenn die vorzügliche Wirksamkeit des auf die eine oder andere Art dargestellten Präparates erprobt ist, sich leicht Mittel auffinden lassen, ein sich immer gleichbleibendes Heilmittel darzustellen; vor der Hand muſs die Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe genau befolgt, sonach bei Darstellung des Quecksilbermohres weder Wärme angewendet werden, noch ein anderweitiger Zusatz statt finden, da sich vermuthen läſst, daſs die Aerzte durch das auf andere Weise dargestellte Präparat in dessen Wirkung irre geführt würden, so wie auch Rücksicht zu nehmen wäre, wenn Recepte von Aerzten aus andern Staaten verfaſst, zur Verfertigung von Arzneymitteln, die mineralischen Mohr enthalten, anlangen, in welchen letzterer sowohl in der Quantität der Ingredienzien, als auch in der Manipulation verschieden bereitet wird. Dieſs ist besonders nach dem neuen Londoner Dispensatorium der Fall, nach welchem 8 Unzen Schwefel mit 40 Unzen Quecksilber durch Schmelzen vereiniget werden; nach dem würtemberger Apothekerbuche sind von letzterm 3 und von ersterm 2, nach dem sardinischen aber 2 Theile Metall und $1\frac{1}{2}$ Theile Schwefel zu nehmen. — Ein stets gleichförmiges Präparat würde sonach durch Zersetzen einer salpetersauern Quecksilberoxydauflösung mittelst Schwefelleberlösung von bestimmtem Schwefelgehalt erhalten werden, welchem

erhaltenen schwarzen pulverigen Niederschlage man noch beliebig Schwefel zumengen könnte.

§. 462. Der Quecksilbermohr bildet ein dunkelschwarzes Pulver ohne Geruch und Geschmack, ist im Wasser unlöslich, in erhitzter concentrirter Kalilauge aber auflöslich, indem der freye Schwefel mit dem Kali auf die oft beschriebene Weise (S. 460) eine Schwefelleberauflösung bildet, die dann das Quecksilbersulfurid aufnimmt, und nach dem Verdunsten der Lauge zarte, weifse, seidenartig glänzende Nadeln absetzt, die nach *Brunner* aus 1 Atom einfach Kalium-, 1 Atom doppelt Quecksilber-Sulfurid und 5 Atomen Wasser bestehen; einer höhern Temperatur in verschlossenen Gefäfsen ausgesetzt, schmilzt der Schwefel, und das schwarze Quecksilbersulfurid sondert sich ab; bei stärkerer Hitze verflüchtiget sich ersterer, und letzteres sublimirt sich dann als Zinnober, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; in offenen Gefäfsen erhitzt, verbrennt dieser Mohr mit blauer Flamme.

Der Hauptfehler dieses Präparates besteht darin, dafs man die Gegenwart des Quecksilbers durch das freye Auge oder eine Luppe bemerken kann.

§. 463. Quecksilber mit Kohlenstoff und Bor hat man noch nicht vereinigen können; die Verbindungen mit mehreren andern einfachen Stoffen sind nicht pharmaceutisch wichtig, daher wir noch die anderweitig wichtigsten abhandeln wollen, und zwar:

a) Quecksilber und Cyan. Mehrere Chemiker nehmen 2 Verbindungsstufen zwischen den genannten 2 Stoffen an, nämlich einfach und doppelt Quecksilbercyanid, während *Berzelius* ersteres für eine basische Verbindung hält, da Quecksilberoxydul mit Blausäure zusammengebracht, unter Ausscheidung von Quecksilber, eine dem Oxyd entsprechende Verbindung, demnach auch blausaures Quecksilberoxyd genannt, darstellt. Die Verwandtschaft des Quecksilbers zum Cyan ist so stark, dafs dessen Oxyd

die meisten Blaustoffverbindungen zersetzt, und die Blausäure sich aneignet, womit nach der gewöhnlichen Ansicht blausaures Quecksilberoxyd, nach *Berzelius* aber sogleich Cyanquecksilber gebildet wird, da sich der Sauerstoff des Oxydes mit dem Hydrogen der Säure vereiniget, wornach Cyan und Quecksilber in Verbindung treten. Man hat mehrere Methoden angegeben, um dieses in neuerer Zeit als Arzneymittel unter dem Namen

Blaustoffquecksilber, Cyan-oder Kyanquecksilber, trockenes hydrocyansaures Quecksilberoxyd (*Prussias mercurii*, *Hydrargyrum borrussicum*, *Hydrargyrum cyanogenatum*, *Cyanuretum Hydrargyri*, *Hydrocyanas mercurii*, *Hydrargyrum hydrocyanicum*, *Hydrargyrum oxydatum hydrocyanicum*) gebrauchte, in mehreren Pharmacopöen aufgeführte Präparat darzustellen, worunter nachfolgende die vorzüglichsten sind:

a) In die wässerige in einer Flasche befindliche Blausäure wird so lange fein zerriebenes Quecksilberoxyd eingetragen, als noch welches durch Schütteln leicht aufgenommen wird, und bis der Geruch nach Blausäure ganz verschwunden ist, die Flüfsigkeit wird nun in eine Porzellänschale zuerst zur Trockenheit bei gelinder Wärme abgedampft, das erhaltene Salz neuerdings in destillirtem Wasser aufgelöst, wenn nöthig filtrirt, und zum Crystallisiren gebracht. Diese Methode liefert ein reines Präparat, ist aber wegen Darstellung der wässerigen Blausäure etwas theuer.

b) Nach *Desfosses* werden gleiche Theile ganz trockenes, reines, schwefelsaures Quecksilberoxyd und fein zerriebenes Blutlaugensalz mit 10 Theilen Wasser so lange gelinde gekocht, bis der Anfangs entstandene Niederschlag von basischem Salz sich wieder aufgelöst hat, die Flüfsigkeit wird nun noch heifs filtrirt, von dem etwa abgeschiedenen grünlichten Niederschlage abgesondert und dem Erkalten überlassen; die ersten Crystalle sind fast rein, die spätern müssen aber mit

heifsem Weingeist behandelt werden, um sie von dem beigemengten Salze zu trennen, und sämmtliches Salz kann durch Auflösen in wenig heifsem Wasser und Umcrystallisiren gereiniget werden; beobachtet man dieses nicht, so ist das Präparat unrein.

c) Die gewöhnliche Methode, diese Verbindung darzustellen, besteht in Folgendem: Gleiche Theile fein geriebenes Quecksilberoxyd und reines, gleichfalls gepulvertes Pariserblau werden in einer Porzellänschale mit 16 Theilen destillirtem Wasser übergossen, und unter häufigem Umrühren mit einer eisernen oder gläsernen Spatel so lange gelinde gekocht, bis die Farbe des Pariserblaues ganz verschwunden ist, und die unlösliche Masse eine durchaus gleichförmige Farbe angenommen hat, worauf man die Flüfsigkeit filtrirt, den Rückstand noch mit 4 Theilen nach und nach zugesetzten kochendem Wasser auslaugt, die Lauge, wie vorangegeben, bei gelindem Feuer bis zur völligen Trockenheit abdampft, die Salzmasse wieder in wenig heifsem destillirten Wasser auflöset, filtrirt, dann zum Crystallisiren bringt.

Hierbei ist Folgendes zu bemerken:

a) Zu diesem Präparate darf kein gewöhnliches Berlinerblau genommen, sondern dieses zuvor durch Kochen mit verdünnter Salzsäure, Auslaugen mit Wasser etc. gereiniget, oder Falls auch kein reines Pariserblau zu haben wäre, dieses selbst, auf die unter diesem Artikel beschriebene Weise dargestellt, übrigens müssen beide Ingredienzien möglichst fein gepulvert werden, um die Berührungspuncte zu vermehren, und die Arbeit zu beschleunigen.

b) Das Kochen ist unter fleifsigem Umrühren, und Ersetzung des verdampften Wassers vorzunehmen; in jedem Falle ist es besser, mehr als weniger Wasser anzuwenden, weil sonst das Salz auf dem Filtrum efflorescirt.

c) In den gewöhnlichen Fällen enthält die filtrirte Flüfsigkeit mehr oder weniger Eisenblausäure, von welcher sie entweder durch neues Kochen mit Quecksilberoxyd, oder, wie angegeben, durch neues Auflösen in wenig heifsem Wasser etc. befreyt wird; auch kann die Flüfsigkeit, wenn das Pariserblau

nicht völlig rein war, oder wenn man selbe auf die eben besagte Weise behandelte, die vorerwähnte basische Verbindung enthalten, die durch Zusetzen von wässeriger Blausäure in die neutrale Zusammensetzung umgewandelt, oder gleichfalls durch Abdampfen, neues Auflösen von gehöriger Beschaffenheit dargestellt werden kann.

d) Die Abdampfung der Flüfsigkeit mufs in einem Glas- oder Porzellängefäfse bei gelinder Wärme, besonders gegen Ende der Operation, geschehen, und dann die Crystallisation an einem kühlen ruhigen Orte vorgenommen werden. Sind die Crystalle nicht rein, so müssen sie durch nochmaliges Umcrystallisiren gereiniget werden.

§. 464. Um den Vorgang der Bildung des in Rede stehenden Präparates gehörig zu begreifen, ist vor Allem die Zusammensetzung des Pariserblaues zu erläutern nöthig; um hier die Aetiologie möglichst zu vereinfachen, wollen wir die Bestandtheile desselben dergestalt angeben, dafs solches entweder aus Blausäure, Eisenoxyd und Eisenoxydul, oder aus einfach und doppel Eisencyanid bestehe; im erstern Falle kann man annehmen, die Blausäure geht an das Quecksilberoxyd über, bildet damit in aufgelöstem Zustande blausaures Quecksilberoxyd, und geht erst während dem Uebergange in trockenem Zustande in Blaustoffquecksilber über, weil der Sauerstoff des Oxydes und das Hydrogen der Säure sich zu Wasser, dann der Blaustoff mit dem Quecksilber sich vereinigen; im letztern Falle tritt der Sauerstoff des Quecksilberoxydes an das Eisen, und bildet mit jenem Antheil von Eisenprocyanid, Eisenoxydul, mit jenem vom Eisenpercyanid aber Eisenoxyd, wornach unter Abscheidung von Eisenoxyd-oxydul, der Blaustoff von beiden Verbindungen an das Quecksilber übergeht, das mit Crystallwasser in regelmässiger Form anschiefst, jedoch bildet sich gleichzeitig nach *Berzelius* auch basisches Berlinerblau, das nur durch anhaltendes Kochen mit Ueberschufs an Quecksilberoxyd zerlegt werden kann, demnach auch eine basische Blaustoffquecksilberverbindung resultirt wird, deren Bildung man jedoch zu

verhindern, oder selbe, wie vorangegeben, in die neutrale umzuwandeln sucht. Wenn demnach der braune unlösliche Rückstand mit Salzsäure behandelt wird, so nimmt dieses das Eisenoxyd auf, und gewöhnliches Pariserblau bleibt zurück. Die Vorschriften der Chemiker und so auch der betreffenden Pharmacopöen weichen sehr in der Quantität des zu nehmenden Quecksilberoxydes gegen das Pariserblau ab; so sollen nach mehreren Angaben 2 Theile des letztern und 1 Theil des erstern, nach andern 1 Theil Pariserblau und $1\frac{5}{8}$ Theile Quecksilberoxyd, so auch 10 Theile des letztern und 7 Theile des erstern genommen werden, jedoch scheint oben angegebenes Verhältnifs das beste zu seyn.

Die in Rede stehende Verbindung crystallisirt aus der wässerigen Auflösung in ungefärbten 4seitigen zugespitzten Säulen oder dergleichen Nadeln, die keinen Geruch, aber einen Anfangs geringen, dann herb metallisch, lang anhaltenden und kratzenden Geschmack, jenem der bittern Mandeln ähnlich, besitzen, wie auch äufserst giftig wirken, an der Luft unverändert bleiben, sich in 8 Theilen kaltem und gleichen Theilen heifsem Wasser, jedoch schwer in Weingeist auflösen; in höherer Temperatur zerfallen die Crystalle zu Pulver, und erleiden weiter erhitzt, eine Zersetzung, und zwar, wie S. 521 angegeben, in Cyan und Quecksilber, nebst welchem noch eine eigenthümlich kohlige Substanz zurückbleibt; durch Sauerstoffsalze und die Alkalien erleidet es in aufgelöstem Zustande keine Zersetzung, wohl aber durch Hydrogensäuren, die dann Blausäure frey machen, wovon gleichfalls S. 526 die Rede war; Salpetersäure nimmt es unzersetzt auf, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, schwillt es an, und entwickelt nur wenig Blausäure; wird die Masse erhitzt, so zersetzen sich beide Verbindungen gegenseitig, so, dafs schweflige Säure, Ammoniak und Kohlensäure entwickelt wird; verdünnte Schwefelsäure und

Eisen mit Hülfe der Wärme macht nach S. 535 die Blausäure frey.

Die fehlerhafte Beschaffenheit dieses Präparates ergibt sich aus der gelblichten Beschaffenheit, der unvollständigen Löslichkeit im Wasser, dann dafs die Auflösung alkalisch reagirt, oder mit Schwefelsäure versetzt, einen blauen Niederschlag gibt, endlich wenn es erhitzt, einen salzigen oder sonst fremdartigen Rückstand hinterläfst. — Das basische Cyanquecksilber, oder die Verbindung des Blaustoffquecksilbers mit Quecksilberoxyd crystallisirt in büschelförmig zusammengehäuften Nadeln.

§. 465. Ferner ist noch merkwürdig:

b) Salpetersaures Quecksilberoxydul (*Nitras oxyduli hydrargyri*, *Nitras hydrargyrosus*, *Hydrargyrum nitricum oxydulatum*, *Mercurius nitrosus*). Die Darsteltung dieses Salzes ergibt sich aus dem bei Beschreibung über die Einwirkung der Salpetersäure auf das Quecksilber S. 683 Gesagten; die eigenthümliche Beschaffenheit des nach Umständen erhaltenen Salzes hat, wie auch dort angeführt, *Mitscherlich* d. J. ermittelt. Läfst man nämlich die doppelte Menge verdünnter Salpetersäure auf Quecksilber in der Kälte einwirken, so sind nur die sich zuerst bildenden Crystalle vollkommen neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul, das später bei überschüssigem Metall anschiefsende Salz ist basisch, denn nur so lange eine freye Säure vorhanden ist, erzeugt sich die neutrale Verbindung, welche jedoch selbst bei längerer Berührung mit der Flüfsigkeit und dem Metalle in den basischen Zustand übergeht, weil noch weiters Quecksilber oxydulirt wird, das aber bei schon verminderter Säure solche dem neutralen Salze entzieht, sonach, wenn man Alles lange genug stehen liefse, nur basisch salpetersaures Quecksilberoxydul erhalten wird, woraus nun zu entnehmnn, auf was es ankömmt, ein neutral salpetersaures Quecksilberoxydul darzustellen; nämlich die Quecksilbersolution nicht fortwährend über dem Metall der Crystallisation zu überlassen, oder es müssen sämmtliche Crystalle wieder in salpetersäurehältigem Wasser gelöst und um-

crystallisirt werden. Jene Methode durch Erhitzen des überschüssigen Quecksilbers mit verdünnter Salpetersäure dasselbe darzustellen, ist nicht anzurathen, da sich meistens, auch salpetrigsaures Quecksilberoxydul bildet, das bei nachfolgender Zersetzung metallisches Quecksilber abscheidet.

Das salpetersaure Quecksilberoxydul läfst sich übrigens auch durch unmittelbare Verbindung oder durch Zersetzung anderer Quecksilberoxydul-Verbindungen (z. B. des kohlensauern) mittelst Salpetersäure erzeugen, und crystallisirt in 4 oder 6seitigen ungefärbten Prismen, wie auch in Octaedern, hat einen scharf metallischen Geschmack, bleibt an der Luft unverändert, wird aber, dem Lichte ausgesetzt, gelb, im Wasser ist es als neutrales Salz nicht und nur in geringer Menge desselben mit Hülfe der Wärme löslich, reibt man es demnach mit kaltem Wasser zusammen, so bleibt eine Quantität desselben ungelöst zurück, welches basisch salpetersaures Quecksilberoxydul ist; wird aber dem Wasser etwas Salpetersäure zugegeben, so erfolgt die Auflösung des Salzes vollkommen, und man erhält dann säuerlich salpetersaures Quecksilberoxyd; mit einer gröfsern Quantität heifsem Wasser zusammen gebracht, erfolgt die Auflösung des Salzes geschwinder, aber es bleibt immer etwas eines gelben Pulvers zurück, das nach *Berzelius* wahrscheinlich untersalpetrigsaures Quecksilberoxydul ist, während die Auflösung eine entsprechende Menge Quecksilberoxydsalz enthält; besagte, nach mehreren Pharmacopöen unter dem Namen *Liquor hydrargyri nitrici oxydulati*, *Solutio hydrargyri frigide parata*, officinelle Auflösung, die nach dem preufsischen Apothekerbuche ein spec. Gew. von 1,100 besitzen soll *), bildet eine ungefärbte, die Haut schwarzbraun färbende Flüfsigkeit,

*) Eine gleichförmige Auflösung wird erhalten, wenn man die Crystalle in 10 Theilen destillirtem Wasser, dem man $\frac{1}{8}$ des Salzes verdünnte Salpetersäure zugesetzt hat, auflöset.

die bei längerer Einwirkung der Atmosphäre, dann durch Erhitzen in salpetersaures Quecksilberoxyd übergeht; mit fixen Alkalien versetzt, entsteht Anfangs ein hellgrauer Niederschlag, der später dunkelgrau, und bei hinlänglich zugesetztem Alkali, Quecksilberoxydul, (S. 689) sonst aber ein basisches Salz ist; flüfsiges Ammoniak bewirkt in der hinlänglich verdünnten Auflösung Anfangs einen schwarzen Niederschlag von Quecksilberoxydul, der weiter gefällt, immer mehr grau wird, und dann ein dreyfaches Salz (basisch) salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak enthält; wird ein Ueberschufs von Ammoniak zugesetzt, so erleidet das ausgeschiedene Quecksilberoxydul eine Veränderung, es bildet sich nämlich hieraus Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber, welch letzteres dem pulverigen Niederschlage beigemengt bleibt, während das Oxyd von dem in der Flüfsigkeit befindlichen salpetersauern Ammoniak aufgenommen wird, und so ein lösliches dreyfaches (nach Andern ein Doppel-) Salz bildet. Die Bildung dieses salpetersauern Quecksilberoxyd-Ammoniaks wird um so eher veranlafst, wenn concentrirte Ammoniakflüfsigkeit bei unterlassenem beständigen Umrühren der salpetersauern Quecksilberoxydullösung zugegeben wird, weil dann an einer Seite Ueberschufs an Ammoniak eintritt. Bei noch weiter zugesetztem Ammoniak wird die aufgelöste Quecksilberoxydverbindung selbst verändert und ein Niederschlag gefällt, der basisch salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak ist, und der, mit dem bereits schon ausgeschiedenen schwarzen Präcipitat vermengt, ein graues Pulver liefert, das eine sehr zusammengesetzte Beschaffenheit besitzt.

Die salpetersaure Quecksilberoxydullösung wird ferner durch Salzsäure und deren Salze, wodurch Calomel gefällt wird, durch andere Salze vermög doppelter Wahlverwandtschaft, Schwefelwasserstoff (S. 712), wie auch durch viele Metalle zerlegt, welche reguliniſches Quecksilber ausscheiden.

Die Reinheit des zur Darstellung mehrerer Präparate, dann als Reagens (S. 317) auf Ammoniak, Salzsäure, Jod, Platin, Gold und arsenige Säure — in dessen Lösung ein gelblicht-weifser Niederschlag erfolgt — endlich als Arzneymittel gebrauchte Salz ergibt sich aus der ungefärbten Beschaffenheit, dann dadurch, dafs es mit dem gleichen Gewichte Kochsalz und etwas Wasser zusammengerieben, ein weifses Pulver geben mufs; ist dieses grünlicht, so war es basisch; die Auflösung desselben im Wasser mufs, mit Salzsäure oder Kochsalzlösung zersetzt, eine Flüssigkeit geben, die durch Alkalien nicht mehr getrübt wird, sonst enthielt es Oxydsalz.

Das basisch salpetersaure Quecksilberoxydulsalz crystallisirt in gröfseren Prismen, verhält sich gegen das Wasser wie das neutrale, und unterscheidet sich vorzüglich durch die Behandlung mit Kochsalz; jene in Gestalt eines weifsen Pulvers bei der Auflösung des neutralen Oxydulsalzes zurückbleibende basische Verbindung enthält noch weniger Salpetersäure, das durch Behandlung mit heifsem Wasser noch weiter zersetzt wird.

§. 466. c) *Hahnemanns* auflöslicher ammoniakhältiger Quecksilberniederschlag, *Hahnemanns* schwarzer Quecksilberniederschlag, basisch salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak, schwarzes ammoniakalisches Quecksilberoxydul (*Mercurius praecipitatus niger Hahnemanni*, *Mercurius solubilis Hahnemanni*; *Oxydulum hydrargyri ammoniacale*, *Nitras ammoniacus cum oxydo hydrargyroso*, *Hydrargyrum ammoniato-nitricum oxydulatum*, *Hydrargyrum oxydulatum nigrum-salinum*). Wie obiger Name sagt, wurde es von *Hahnemann*, und zwar 1789 als Arzneymittel eingeführt, seit welcher Zeit mancherley Bereitungsarten angegeben, und verschiedene Ansichten über dessen Entstehung und Zusammensetzung bekannt gemacht worden sind; nach der österreichischen Pharmacopöe ist es folgendermassen zu bereiten: Eine beliebige Quantität reines Quecksilber wird in einer hinreichenden Menge reiner verdünnter Salpetersäure allmälig und in der Kälte aufgelöst; die sich von selbst bildenden Crystalle werden mit wenig kaltem Wasser

abgewaschen, dann in einer reichlichen Menge kalten destillirtem aufgelöst, in die filtrirte Auflösung dann unter beständigem Umrühren mit einem Glasstäbchen so lange flüfsiges reines Ammoniak zugetröpfelt, als noch ein dunkelschwarzer Niederschlag erfolgt, den man mit kalten destillirtem Wasser gut aussüfst, trocknet und aufbewahrt.

Hierbei ist Folgendes zu bemerken:

a) Da es bei diesem Präparate vor allem darauf ankömmt, ein salpetersaures Quecksilberoxydulsalz darzustellen, so sind die S. 683 und S. 727 angegebenen Puncte zu beobachten; insbesondere verfährt man folgendermassen: In die in einem Glasgefäfse befindliche, reine, mit drey Theilen destillirtem Wasser verdünnte Salpetersäure trägt man verhältnifsmäfsig kleine Quantitäten Quecksilber ein, und überläfst Alles an einem kühlen Orte, im Sommer das Gefäfs auch in kaltes Wasser gestellt, der freywilligen Auflösung dergestalt, bis nichts mehr von dem noch vorhandenen Quecksilber aufgenommen wird, wornach man Alles ruhig stehen läfst, damit sich die Crystalle ablagern können. Die Bereitung des besagten Salzes mit Hülfe der Wärme sollte auf keine Weise statt finden, weil sich, wie gesagt, zugleich immer mehr oder weniger salpetrig-, ja selbst untersalpetrig-saures Quecksilberoxydul bildet, das auf die S. 728 beschriebene Weise verändert wird.

b) Die Auflösung des Salzes nimmt man dergestalt vor, dafs man es in einem Glasmörser zerreibt, und dann nach und nach 30—40mal dem Gewichte nach destillirtes Wasser zusetzt; um die Auflösung des abgeschiedenen basischen Salzes zu bewirken, setzt man den letzten Antheilen Wasser tropfenweise verdünnte Salpetersäure, aber nie mehr als gerade zur Auflösung erfordert wird, zu.

Das flüfsige Ammoniak, das man zur Fällung anwendet, mufs frey von Kohlensäure und unzersetztem Salmiak (S. 389), dann zuvor mit 8 Theilen destillirtem Wasser verdünnt seyn.

d) Die Fällung wird am besten dadurch vorgenommen, dafs man die vollkommen klare Quecksilbersolution zuvor durch schnelles Umrühren in Bewegung bringt, und während dessen eine verhältnifsmäfsig geringe Menge Ammoniakflüfsigkeit zusetzt, dann den gebildeten Niederschlag ablagern läfst, die über selbem befindliche Flüfsigkeit abgiefst, in ein anderes Glasgefäfs bringt,

wieder etwas Ammoniakflüfsigkeit zusetzt, und wie vor angegeben, verfährt, bis endlich der letzte Niederschlag grau erscheint; hierbei hat man den Vortheil, dafs, wenn man wirklich zuletzt zu viel Ammoniak zusetzt, doch nicht das ganze Präparat verdorben ist, da man dann nur die schön schwarzen Niederschläge zusammen mengen kann, welches gleich durch Ueberleeren der in den verschiedenen Gefäfsen befindlichen, noch zum Theil mit der Flüfsigkeit gemengten Antheile zu geschehen hat, um ein gleichförmiges Präparat zu erhalten.

e) Nach erfolgtem Aussüfsen, das durchaus mit ganz reinem destillirtem Wasser geschehen mufs, bringe man das Präparat auf ein Filtrum von feinem Papier, schlage dieses in öfters erneuertes Fliefspapier ein, bis das letzte nicht mehr nafs wird, um alle Feuchtigkeit alsobald zu entfernen.

f) Die Aufbewahrung des Niederschlages mufs an einem kühlen, dem Lichte entzogenen Orte in wohlverschlossenen Gefäfsen geschehen.

Erklärung. Die Bildung des Präparates ergibt sich aus dem vorhin (S. 729) Gesagten; der Ammoniak zersetzt nämlich die salpetersaure Quecksilberoxydullösung nur partiell dergestalt, dafs besagtes Oxydul gefällt, und salpetersaures Ammoniak aufgelöst bleibt; hat sich sonach eine verhältnifsmäfsige Menge des letztern gebildet, so fällt eine dreyfache, aus Salpetersäure, Ammoniak und Quecksilberoxydul bestehende — auch basisch salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak genannte — Verbindung heraus, und zwar um so mehr, je weiter die Fällung fortgesetzt wird, und um so eher, je concentrirter die Flüfsigkeiten waren; der *Hahnemann*'sche Quecksilberniederschlag besteht sonach aus Quecksilberoxydul, gemengt mit dem basisch salpetersauern Quecksilberoxydul-Ammoniak in veränderlicher Menge, nach *Mitscherlich* dagegen aus 3 Atomen Quecksilberoxydul, 1 Atom Ammoniak und 1 Atom Salpetersäure, sämmtlich chemisch verbunden, wornach das ausgeschiedene Quecksilberoxydul gleich mit der entsprechenden Menge Ammoniak und Salpetersäure in Verbindung tritt; was bei weiterm Zusatz von Ammoniak erfolgt, ergibt sich aus dem am eben bezeichneten Orte Gesagten, daher noch

Folgendes anzuführen nöthig ist: Um einen *Hahnemann*schen Präcipitat von untadelhafter Beschaffenheit darzustellen, sind folgende Bedingnisse zu erfüllen:

1. Das Quecksilber darf in der Auflösung nur in oxydulirtem, aber nicht in oxydirtem Zustande vorhanden seyn, denn salpetersaures Quecksilberoxyd wird als weifses dreyfaches Salz gefällt.

2. Beträchtliche Verdünnung der Auflösung, wodurch die Bildung des 3fachen Salzes verzögert wird.

3. Anwendung von sehr verdünnter Ammoniakflüfsigkeit, um die Zersetzung des Oxyduls in Oxyd und fein zertheiltes Metall zu verhindern.

4. Reines Ammoniak und reines destillirtes Wasser anzuwenden.

5. Baldige Entfernung der Flüfsigkeit vom Niederschlage, denn das in der Flüfsigkeit vorhandene salpetersaure Ammoniak nimmt das niedergefallene Quecksilberoxydul auf, defswegen mufs auch die Quecksilbersolution nicht viel überschüfsige Säure enthalten; dann soll

6. die Operation unterbrochen werden, ehe noch alles salpetersaure Quecksilberoxydul zersetzt worden ist, weil dann schon die Umwandlung in das 3fache Oxydsalz und metallisches Quecksilber erfolgt, jedoch darf auch nicht zu wenig Ammoniak zugesetzt werden, weil es dann zu wenig von der besagten 3fachen Verbindung enthielte; da nun die Quantität der Bestandtheile des in Rede stehenden Präparates von dem besondern Verfahren bei dessen Darstellung abhängt, so ist es leicht begreiflich, dafs solches nicht immer gleichförmig ausfällt, besonders da das Ende der Fällung gleichsam von der Willkür oder alleinigen Beurtheilung des Arbeiters abhängt; daher sind mehrere Vorschriften angegeben worden, um ein immer gleiches Präparat darzustellen, unter welchen jene der neuesten preufsischen Pharmacopöe herauszuheben ist, welche folgendermassen lautet: 8 Unzen frisch bereitete salpetersaure Quecksilberoxydullösung, werden mit eben

so viel destillirtem Wasser verdünnt, und diesem Fluidum unter fortwährendem Umrühren $\frac{1}{2}$ Unze Aetzammoniakflüfsigkeit, früher mit vier Unzen destillirtem Wasser vermengt, zugesetzt, der von der Flüfsigkeit befreyte Niederschlag wird mit destillirtem Wasser abgewaschen u. s. w., hierbei versteht es sich von selbst, dafs, um einen günstigen Erfolg herbeizuführen, sowohl die Quecksilbersolution, als auch die Ammoniakflüfsigkeit von gleichförmiger Beschaffenheit seyn müssen. Mit dieser Vorschrift kömmt die Angabe *Stolze's* im Allgemeinen überein, jene der andern Pharmacopöen stimmen in der Hauptsache mit der vorhin angegebenen Formel überein; nur gestatten mehrere derselben die Bildung des salpetersauern Quecksilberoxyduls mit Hülfe der Wärme.

§. 467. Die Eigenschaften dieses Präparates bestehen in Folgenden: Es stellt ein sammtschwarzes, feines, zart anzufühlendes Pulver dar, ist geruch- und geschmacklos, im Wasser unlöslich; dem Lichte ausgesetzt, oder durch Reiben in feuchtem Zustande, dann mit harten Körpern *) scheiden sich Quecksilberkügelchen aus; erhitzt wird es zuerst grau, dann aber zersetzt und zwar dergestalt, dafs Sauerstoff, Stickstoff, Ammoniak und Wasser entwickelt, dann Quecksilber frey wird, demnach keinen anderweitigen Rückstand hinterläfst, und ohne einen Sublimat abzusetzen sich verflüchtiget; in erwärmter Essigsäure löset sich das frisch bereitete und gehörig aufbewahrte Präparat ganz auf, das alte schlecht verwahrte aber läfst metallisches Quecksilber zurück; die verdünnte Salpetersäure zieht das Oxydul aus, und das oft besprochene 3fache Salz bleibt in Gestalt eines weifsen crystallinischen Pulvers zurück; Salzsäure bildet mit dem Oxydul Calomel, Aetzkali entwickelt Ammoniak, die concentrirte Schwefel- aber Salpetersäure.

*) Defswegen dürfen die bereits zusammengesetzten Pulver demselben nur ganz leicht nach und nach zugemengt werden.

Fehlerhaft ist selbes, wenn es nicht die angegebene schwarze, sondern eine mehr graue Farbe besitzt, durch ein Vergrösserungsglas betrachtet, metallische Kügelchen zeigt, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, einen bedeutenden Rückstand hinterläfst, wo es dann zu viel dreyfaches Salz enthält, in einem Glaskolben erhitzt, Calomel liefert, der durch unreinen Ammoniak gebildet wurde, und dabei einen Rückstand hinterläfst, der von beigemengten fremdartigen Substanzen herrührt, endlich wenn Salzsäure Quecksilberoxyd aufnimmt.

Setzt man einer verdünnten salpetersauern Quecksilberoxydulauflösung so lange reine (nach andern Angaben aber kohlensaure) Ammoniakflüfsigkeit zu, als noch eine Trübung erfolgt, so erhält man einen grauen Niederschlag, der eine grofse Menge des dreyfachen (oder Doppel-) Salzes enthält, und unter dem Namen *Blacks* grauer Quecksilber-Präcipitat (*Mercurius cinereus Blakii*) bekannt ist.

Aufser der grauen Farbe hat es im Allgemeinen die Eigenschaften des obigen Präparates mit Rücksicht dessen Bestandtheile, die, Falls die Präcipitation mit kohlensauerm Ammoniak geschehen ist, auch in Kohlensäure bestehen.

§. 467. d) Salpetersaures Quecksilberoxyd, ätzender Quecksilbersalpeter (*Nitras oxydi hydrargyri*, *Hydrargyrum oxydatum nitricum*, *Nitras hydrargyricus*) kann entweder durch Auflösen des Quecksilberoxydes in verdünnter, oder durch Behandlung des Quecksilbers mit überschüssiger Salpetersäure und Beihülfe der Wärme erhalten werden, womit so lange fortgefahren wird, bis eine Probe der Flüfsigkeit mit Salzsäure versetzt, keinen Niederschlag mehr gibt, weil sonst noch Salpetersäure zugegeben und noch weiter erhitzt werden müfste. Die Auflösung dieses Salzes (*Solutio hydrargyri calide parata*) ist ungefärbt, hat einen scharf metallischen Geschmack, färbt die Haut schwarzroth, gibt, mit Wasser versetzt, einen um so häufigern Niederschlag, je mehr selbe concentrirt war, und je weniger freye Säure vorwaltet, setzt nach dem Abdampfen lange, dünne, farbenlose, durchsichtige Säulen oder Nadeln ab, welche man gewöhnlich für neutrales salpetersaures Quecksilber hält, aber

nach *Mitscherlich* d. J. gleichfalls ein basisches Salz ist, da es mit Kochsalz zusammengerieben, dann in Wasser aufgelöst, Quecksilberoxyd hinterläfst; an der Luft wird dasselbe feucht, durch Behandlung mit Wasser zerfällt es in ein auflöslich saures, und in ein (noch mehr) basisch unlösliches Salz; in salpetersäurehältigem Wasser ist es dagegen ganz auflöslich; einer höhern Temperatur ausgesetzt, geht die Salpetersäure in niedere Stickstoffverbindungen über, die gasförmig entweichen, wornach Quecksilberoxyd (S. 692) zurückbleibt.

Reibt man das trockene Salz mit der Hälfte seines Gewichtes Quecksilber eine halbe Stunde hindurch, oder so lange, bis eine Probe des Gemenges im Wasser aufgelöst, mit Aetzkaliflüfsigkeit versetzt, nicht mehr roth, sondern rein schwarz gefällt wird, so erhält man nach erfolgter Auflösung des ganzen Gemenges flüfsig salpetersaures Quecksilberoxydul, worauf sich die von *Buchols* angegebene Methode, letztbenanntes Salz darzustellen, gründet.

Die concentrirte Auflösung des sauern salpetersauern Quecksilberoxydes stellt eine gelblicht-öhlartige Flüfsigkeit, die man früher *Balsamum sive Oleum mercuriale* hiefs, dar. — Das beim Auflösen des zuerst beschriebenen neutralen, zurückbleibende basische Salz sieht gelb aus, und wurde früher Salpeterturpeth (*Turpethum nitricum*) genannt, der sich in kaltem Wasser nur wenig auflöset, durch Behandlung mit heifsem wird noch mehr als saures Salz aufgenommen, so, dafs zuletzt fast nur reines Oxyd (S. 694) zurückbleibt; von salpetersäurehältigem Wasser wird dieses Salz aber vollständig aufgenommen.

Die Lösung des säuerlichen salpetersauern Quecksilberoxydes wird als inner- und äufserliches Arzneymittel, dann zur Darstellung anderer Quecksilberpräparate verwendet; zu ersterm Zwecke ist es nothwendig, selbe immer von gleichförmiger Beschaffenheit vorräthig zu haben, was am sichersten nur durch Auflösen des Quecksilberoxydes in reiner Salpetersäure, und Verdünnung bis zu einem bestimmten Concentrations-

grade bezweckt werden kann, weſswegen auch die neue preuſsische Pharmacopöe angibt, der eben beschriebenen Auflösung von 1 Unze Quecksilberoxyd so viel Wasser zuzusetzen, daſs sie 8 Unzen betrage, und ihr specifisches Gewicht = 1,175 sey.

Die Reinheit dieses Salzes ergibt sich aus dem S. 735 Gesagten, wie auch dadurch, daſs selbe weder durch salpetersaures Silber, noch salpetersauern Baryt getrübt werde, was sonst auf einen Gehalt von Salz- und Schwefelsäure deuten würde.

Die vormals gebräuchlichen salpetersauern Quecksilberlösungen, als *Liquor mercurii nitrosi Bellosti*, *Mercurius nitrosus Selle* etc. die man durch Auflösen des Quecksilbers in Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur, unter Luftzutritt und ohne überschüſsig zugesetztem Quecksilber erhielt, waren in der Regel Gemenge von salpetersauerm Quecksilberoxydul und Oxyd.

§. 468. e) Phosphorsaures Quecksilberoxydul (*Phosphas oxyduli hydrargyri*, *Hydrargyrum oxydulatum phosphoricum*). Die Verbindung der Phosphorsäure mit den Quecksilberoxyden waren schon *Marggraff* und andern Chemikern seiner Zeit bekannt, aber von *Schäffer* erst 1790 als Arzneymittel angewendet. Im österr. Dispensatorium von 1794 ist eine Vorschrift zur Darstellung eines solchen Salzes angegeben, die dahin lautet, eine beliebige Menge reines Quecksilber in einer hinreichenden Menge Scheidewasser zur vollkommenen Sättigung aufzulösen, und in die filtrirte Flüſsigkeit so lange phosphorsaure Natronauflösung einzutropfen, als noch ein Niederschlag erfolgt, den man gut mit kaltem destillirten Wasser aussüſst, trocknet und aufbewahrt. — Wie aus dem Vorbesagten zu entnehmen, wird man auf diese Weise ein sich nicht immer gleichbleibendes Gemenge von phosphorsauerm Quecksilberoxyd und Oxydul erhalten, weil nämlich die Quecksilbersolution auch die beiden Oxyde dieses Metalls enthalten hat. Um sonach ein Salz von gleicher Zusammensetzung zu erhalten, wird nach *Bucholz's* Angabe salpetersaure Quecksilberoxydullösung auf bezeichnete Weise zerlegt, zu welchem Ende man auf

die schon mehrmals beschriebene Weise erstere mit den gehörigen Vorsichten darstellt, mit destillirtem Wasser hinlänglich verdünnt, das phosphorsaure Natron — welches frey von allen andern Salzen, und auch das vorhandene freye Natron mit Salpetersäure neutralisirt, oder noch besser etwas angesäuert seyn muſs — wird gleichfalls in einer gröſsern Menge destillirtem Wasser aufgelöst, und nun letztere in erstere Solution unter häufigem Umrühren so lange zugesetzt, als noch eine Trübung erfolgt; der so entstandene Niederschlag wird alsobald durch Sammeln auf ein Filtrum von der Flüſsigkeit getrennt, ersterer wohl ausgewaschen und getrocknet.

Die Bildung des benannten Salzes erfolgt durch Zersetzung mittelst doppelter Wahlverwandtschaft, indem die Salpetersäure der zuerst angeführten Solution an das Natron der letztern, und die mit diesem verbunden gewesene Phosphorsäure an das Quecksilberoxydul tritt. Man hat noch mehrere andere Methoden angegeben, um dieses Salz darzustellen, worunter ich besonders jene erwähne, nach welcher 1 Theil Calomel mit 2 Theilen phosphorsauerm Natron in einem Glasmörser wohl zusammengerieben, dann das Pulver mit 4 Theilen heiſsem Wasser übergossen, damit eine Stunde in Berührung gelassen, dann ausgesüſst etc. wird; auch durch unmittelbares Zusammenbringen des Quecksilberoxyduls mit Phosphorsäure könnte man solches darstellen, jedoch ist die oben angegebene Methode die vorzüglichste.

Das phosphorsaure Quecksilberoxydul bildet ein weiſses, schweres, klein crystallinisches Pulver, welches geruch- und fast geschmacklos, im Wasser und Weingeist unlöslich ist, im Dunkeln gerieben phosphorescirt, und in der Hitze zersetzt wird, wo Phosphorsäure fast rein (S. 437) zurückbleibt, auf glühende Kohlen geworfen, dürfen sich keine schwefligen Dämpfe entwickeln.

Die Reinheit desselben gibt sich dadurch zu erkennen, dafs es dem Wasser nichts mittheilen, sich in Phosphorsäure nicht auflösen und beim Reiben mit Aetzkali nicht gelb werden darf, in welch beiden letztern Fällen Oxydsalz vorhanden wäre.

§. 469. Phosphorsaures Quecksilberoxyd (*Phosphas oxydi hydrargyri, Hydrargyrum oxydatum phosphoricum*). Selbes wird am besten erhalten, wenn man salpetersaures Quecksilberoxyd im aufgelösten Zustande durch vollkommen neutrales phosphorsaures Natron zersetzt, wo die Bildung desselben ganz analog mit dem vorigen Salze erfolgt, auch diesem im Aeufsern gleichkömmt, jedoch einen mehr metallischen Geschmack besitzt, in Salz- und Phosphorsäure auflöslich ist, mit welch letzterer das sogenannte saure phosphorsaure Quecksilberoxyd entsteht, das man nach *Fuchs* (*Mercurius phosphoratus Fuchsii*) durch Eintragen des Quecksilberoxydes in erhitzter flüfsiger Phosphorsäure, darauffolgendes Verdunsten bis zur Trockenheit, nochmaliges Auflösen und Abdampfen, bis der Rückstand weifs erscheint, dargestellt, das eine ungefärbte, durchscheinende, uncrystallisirbare Masse bildet, die einen säuerlich metallischen Geschmack besitzt, an der Luft Feuchtigkeit anzieht und zerfliefst, sich in wenig Wasser vollkommen, in mehreren aber mit Trübung auflöset, die aber durch Erhitzen und Concentriren wieder verschwindet.

§. 470. f) Schwefelsaures Quecksilberoxydul (*Sulfas oxyduli hydrargyri, Hydrargyrum sulfuricum oxydulatum*). Dieses Salz erhält man, wie S. 685 beschrieben, durch vorsichtiges Erhitzen von gleichen Theilen Quecksilber und Vitriolöhl bis zu jenem Puncte, wo eine weifse Salzmasse zurückbleibt, die dann mit wenig kaltem Wasser abgewaschen wird, um die vorhandene freye Säure wegzuschaffen, aufserdem durch doppelte Wahlverwandtschaft, indem salpetersaures Quecksilberoxydul durch schwefelsaures Natron zersetzt wird. Dieses Salz ist im Wasser schwer, leichter aber bei überschüfsiger Schwefelsäure, wie es ge-

wöhnlich, nach ersterer Art dargestellt, erhalten wird, auflöslich, aus welcher Auflösung Alkalien ein basisches Salz abscheiden.

g) Schwefelsaures Quecksilberoxyd, Quecksilbervitriol (*Sulfas oxydi hydrargyri*, *Hydrargyrum oxydatum sulfuricum*, *Vitriolum mercurii*) wird, wie gleichfalls schon S. 683 erörtert, durch Erhitzen des Quecksilbers mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Vitriolöhl, bis Alles in eine ganz trockene weifse Salzmasse verwandelt worden ist, erhalten; selbe besitzt einen herbmetallischen Geschmack, wird von kaltem Wasser Anfangs nur wenig, durch heifses aber sogleich in ein saures auflösliches Salz, den eigentlichen Quecksilbervitriol, — das nach dem Abdampfen in zerfliefslichen Nadeln anschiefst — und in ein basisches schwer lösliches Salz verändert, welch letzteres den Mineralturpeth darstellt.

§. 471. Um besagten Mineralturpeth, gelben Quecksilberniederschlag (*Turpethum minerale sive mercuriale*, *Mercurius praecipitatus falvus*, *Hydrargyrum oxydatum subsulfuricum*) zu erhalten, welcher gegenwärtig fast nur in der Thierarzneykunde gebraucht wird, verschafft man sich auf die (S. 696) beschriebene Weise neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd (Rückstand von Darstellung der schwefligen Säure S. 463), zerreibt ihn in einem Porzellänmörser zu feinem Pulver, übergiefst dieses mit heifsem Wasser, rührt Alles wohl um, läfst selbes wieder absetzen, giefst die Flüfsigkeit ab und wieder heifses Wasser auf, bis endlich das Pulver eine schöne gelbe Farbe angenommen hat, worauf man selbes noch mit etwas lauem Wasser aussüfst.

Der so erhaltene Niederschlag wird nun auf ein Filtrum gesammelt, dieses zwischen Fliefspapier eingeschlagen, getrocknet, dann an einem vor Einwirkung des Lichtes geschützten Orte aufbewahrt.

Der Mineralturpeth bildet ein citronengelbes Pulver, welches keinen Geruch, aber einen metallischen, brechenerregenden Geschmack besitzt, an der Luft un-

verändert bleibt, aber am Lichte grau wird; er braucht bei 2000 Theile kaltes und 600 Theile heifses Wasser zur Auflösung; in der Hitze wird ein Theil desselben sublimirt, der gröfste aber zersetzt, und indem sich schweflige Säure entwickelt, bleibt Quecksilberoxyd zurück, welches später selbst in seine Bestandtheile zerfällt, demnach die etwa beigemengt gewesenen fremdartigen Substanzen zu erkennen sind.

i) Kohlensaures Quecksilberoxydul (*Carbonas oxyduli hydrargyri*, *Hydrargyrum oxydulatum carbonicum*) erhält man durch Zersetzung des aufgelösten salpetersauern Quecksilberoxyduls mit einer wässerigen kohlensauern Kalisolution, wo ein weifses, in reinem nicht, wohl aber in kohlensäurehältigem Wasser, dann in kohlensauern Alkalien lösliches Pulver gefällt, das in der Hitze leicht zersetzt wird. *Black's* grauer Quecksilberniederschlag (S. 735) enthält, Falls dessen Ausscheidung mit kohlensauerm Ammoniak geschah, gleichfalls nebst dem beschriebenen 3fachen Salze kohlensaures Quecksilberoxydul.

Unter dem Namen *Carbonas mercurii* ist nach einigen Pharmacopöen das kohlensaure Quecksilberoxyd zu bereiten, welches man durch Zersetzung einer Aetzsublimat- oder essigsauern Quecksilberoxydlösung mittelst flüfsigem kohlensauerm Kali erhält, das ein gelbbraunes unlösliches Pulver darstellt, und in der Hitze noch leichter, als obiges Salz zersetzt wird.

§. 471. k) Salzsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, Chlorquecksilber-Salmiak, Quecksilber-Chlorammonium nach *Berzelius*, von den alten Chemikern aber Alembrothsalz, Salz der Weisheit, Salz der Wissenschaft (*Sal Alembrothi seu sapientiae sive scientiae, Mercurius vitae*) genannt. Dieses Doppelsalz, oder nach *Berzelius* Doppelchlorid wird durch Zusammenbringen von einem Mischungsgewichte Quecksilberätzsublimat und 2 Verhältnifsen Salmiak mittelst Auflösen und Abdampfen oder durch Sublimation erhalten; gewöhnlich wer-

den gleiche Theile besagter Salze genommen, und auf eine der beiden Arten behandelt, worunter jene durch Auflösen und Crystallisiren die vorzüglichere ist, jedoch wird das erhaltene Salz immer auch beigemengten Salmiak (besonders sind es die ersten Crystalle) enthalten. Eine andere Art Doppelverbindung wird erhalten, wenn man den weifsen (nachfolgend beschriebenen) Präcipitat in reiner, hinreichend erwärmter Salzsäure auflöst, indem man erstern in die in einem Glasgefäfse befindliche Säure einträgt, die Flüfsigkeit filtrirt und an einem kühlen Orte zum Crystallisiren hinstellt. — Dieses Präparat, nach einigen Pharmacopöen unter dem Namen *Hydrochloras mercurii et ammoniae*, *Murias hydrargyro-ammoniacale acerimum*, *Hydrargyrus muriatus ammoniacalis fortior* genannt, bildet ungefärbte, seidenglänzende, prismatische Nadeln, die geruchlos sind, aber einen scharf metallisch salzigen Geschmack besitzen, sich in 3 Theilen kaltem und gleichen Theilen heifsem Wasser auflösen, und in der Hitze sublimiren lassen; setzt man der Auflösung dieses Salzes kohlensaures Kali oder Natron zu, so erfolgt eine Zersetzung desselben, und es fällt ein weifser pulveriger Niederschlag zu Boden, der das basische Doppelsalz, oben benannter weifser Präcipitat und unter dem Namen

§. 472. Weifser Quecksilberpräcipitat, salzsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, ammoniakalisch-salzsaures Quecksilberoxyd, unlöslich-quecksilberhältiges salzsaures Ammoniak, gefälltes salzsaures ammoniakalisches Quecksilber (*Mercurius praecipitatus albus*, *Murias hydrargyro-ammoniacalis insolubilis*, *Hydrargyrum ammoniaco-muriaticum praecipitatum*, *Hydrargyrum oxydatum submuriaticum*, *Murias hydrargyro-ammoniacale*, *Sub murias ammoniaco-hydrargyricus*, *Lac mercuriale*) officinell ist; dasselbe wurde von *Raimund Lull* im 13. Jahrhunderte durch Fällung einer salpetersauern Quecksilberoxydlösung,

der man Salmiak zugesetzt hat, mittelst kohlensauerm Kali bereitet, wie solches noch in einigen Pharmacopöen (*Phar. Hassiae, Danica* — in der *Phar. Amstelodam.* und *Dublinensis* aber durch Fällung besagter Quecksilbersolution mittelst Ammoniakflüfsigkeit) vorgeschrieben ist; nach den österr. Dispensatorien von 1780 und 1794 soll dieses Präparat durch Fällung einer Aetzsublimatauflösung mit wässerigen kohlensauerm Ammoniak, nach andern Vorschriften auch mit Aetzammoniakflüfsigkeit dargestellt werden. Nach der neuen Pharmacopöe wird es aber erhalten, wenn man gleiche Theile Aetzsublimat und Salmiak in einer hinreichenden Menge destillirtem Wasser auflöset, und der erhaltenen Flüfsigkeit so lange gelöstes kohlensaures Kali zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, der mit destillirtem Wasser gut ausgewaschen, im Schatten getrocknet und an einem dunkeln Orte aufbewahrt wird.

Zu bemerken ist:

a) Der hierzu verwendete Salmiak darf nicht unrein, vorzüglich aber nicht eisenhältig seyn.

b) Die Auflösung bewirkt man am besten dadurch, dafs man beide Salze in einem Glasmörser gut zusammenreibt, dann nach und nach 20 Theile warmes destillirtes Wasser zugiefst, wornach man die so erhaltene Flüfsigkeit filtrirt.

c) Die Fällung kann sowohl angegebener Weise mit kohlensauerm Kali, besser aber mit kohlensensauerm Natron geschehen, denn ersteres enthält nicht selten Kieselsäure, demnach durch letzteres der Niederschlag lockerer ausfällt.

d) Die Zersetzung soll nicht zu früh unterbrochen, aber auch nicht zu lange fortgesetzt werden, denn wenn die Flüfsigkeit alkalisch wird, wirkt diese auf den Niederschlag zersetzend.

e) Nach geendigter Operation wird alsobald die über dem Niederschlag befindliche Flüfsigkeit abgegossen, jener aber mit kaltem destillirtem Wasser ausgesüfst.

f) Das Trocknen mufs nur bei sehr gelinder Wärme und an einem von Schwefeldämpfen freyen Orte geschehen.

Erklärung. Durch Auflösen des Salmiaks und Aetzsublimats bildet sich, wie angegeben, ein Doppel-

salz, das nach der gewöhnlichen Ansicht aus salzsauerm Quecksilberoxyd und salzsauerm Ammoniak, nach *Berzelius* aber, wie angegeben, aus Quecksilber-Chlorammonium besteht; kömmt sonach kohlensaures Kali oder Natron hinzu, so wird unter Ausscheidung der Kohlensäure im erstern Falle dem Quecksilbersalze die Säure entzogen, wornach Quecksilberoxyd frey wird, das aber sogleich mit den Bestandtheilen eines Atoms Salmiak zusammen tritt, womit sonach eine Zusammensetzung entsteht, die aus 1 Atom Quecksilberoxyd, 1 Atom Salzsäure und 1 Verhältnifs Ammoniak besteht; dieselbe Verbindung entsteht sonach, wenn man einer Aetzsublimat-Auflösung flüfsiges oder kohlensaures Ammoniak zusetzt, denn letzteres tritt zum Theil — unter Entbindung der Kohlensäure — an die Salzsäure des erstern, bildet damit Salmiak, der zum Theil aufgelöst bleibt, während der 2. Antheil desselben mit dem Quecksilberoxyd sich vereiniget und als eine unlösliche 3fache Verbindung zu Boden fällt. Wenn man sonach frisch gefälltes Quecksilberoxydhydrat mit einer Salmiaklösung digerirt, so bildet sich gleichfalls weifser Präcipitat; dieser gibt aber leicht an das Wasser, Salzlösungen etc. die Bestandtheile des Salmiaks ab, wornach Quecksilberoxyd frey wird, das der noch vorhandenen 3fachen Verbindung eine gelbe Farbe mittheilt, sonach weder zu viel Fällungsmittel zugesetzt, noch der Niederschlag lange ausgewaschen werden darf; ein auf diese Weise gelb gewordener Präcipitat läfst sich jedoch, wie aus dem eben Gesagten zu entnehmen, wieder dadurch verbessern, dafs man solchen mit Salmiaklösung digerirt. Nach der *Berzelius*'schen Ansicht erfolgt die Zersetzung der Auflösung von Aetzsublimat und Salmiak durch besagte kohlensaure Salze dergestallt, dafs das Kali oder Natron nach Entweichung der Kohlensäure seinen Sauerstoff an das Quecksilber des Chlorid's abgibt, wodurch dieses in ein Oxyd verwandelt wird, während das Chlor an das Kalium oder Natrium tritt, damit aber ein auflösliches Salz darstellt, und

die Verbindung von Quecksilberoxyd und Chlorammonium gefällt wird. Bei Zersetzung einer Aetzsublimatauflösung durch Ammoniak aber mufs dessen Theorie zu Folge eine Wasserzersetzung vorangehen, dessen Sauerstoff an das Quecksilber, das Hydrogen aber an das Ammoniak tritt, womit Ammonium entsteht, das mit dem Chlor Ammoniumchlorid darstellt, und mit dem Quecksilberoxyd die in Rede stehende Verbindung darstellt. Nach Prof. *Büchners* Ansicht ist der weifse Präcipitát ein Salz, aus Aetzsublimat und Ammoniak bestehend, wo ersterer die Säure, letzterer die Basis darstellt.

Die meisten Pharmacopöen lassen dieses Präparat auf gleiche Weise bereiten, nur geben nicht alle dasselbe Verhältnifs des Salmiaks zum Aetzsublimat an; so nimmt man nach der bayerischen Pharmacopöe 1 Theil des erstern und 2 Theile des letztern, andere schreiben kohlensaures Natron zur Fällung vor.

Besagter weifser Präcipitat bildet ein schneeweifses, lockeres, fein anzufühlendes, mäfsig schweres Pulver, welches geruchlos ist, einen Anfangs unmerklichen, dann aber metallischen Geschmack besitzt, luftbeständig ist, aber dem Lichte ausgesetzt gelb wird, im Wasser nur wenig — eigentlich nur der Salmiak — im Alkohol aber ganz unlöslich ist, aber von reiner Salz- und Salpetersäure, wie auch in reiner Ammoniakflüfsigkeit löslich ist; in höherer Temperatur zerfällt es im Wasser, Azotgas, Ammoniak und Calomel *); Aetzkali entwickelt hieraus Ammoniak, und scheidet Quecksilberoxyd aus.

---

*) Die Producte der Zersetzung bilden sich folgendermassen: Da nur 1 Atom Chlor von 1 Verh. Salmiak vorhanden ist, so bemächtiget sich dieses des sämmtlichen Chlors, damit Calomel bildend; damit nun das vorhandene Quecksilberoxyd zersetzt werde, mufs auch die Hälfte des Ammoniaks sein Hydrogen abgeben, mit welchem und jenem von dem 1 Atom Salzsäure, und den 2 Atom. Oxygen vom Oxyd, Was-

Die Reinheit dieses Präparates ergibt sich aus der weifsen Farbe, der lockern Beschaffenheit und der gänzlichen Auflöslichkeit in Salzsäure; erfolgt dieses mit Aufbrausen, oder bleibt ein Rückstand, ist es überhaupt gelblicht oder grau, von gleichsam körniger Beschaffenheit, ist es ferner nicht gänzlich flüchtig, und liefert es andere Sublimationsproducte, vorzüglich freyen Salmiak oder metallisches Quecksilber, so ist es fehlerhaft.

§. 473. Das Alembrothsalz, nur mit Ueberschufs des Salmiaks im Wasser aufgelöst, ist officinell unter den Namen Mercurialwasser, Quecksilberflüfsigkeit, gelöstes auflöslich salzsaures Quecksilber-Ammoniak (*Aqua mercurialis* (*composita*) *Liquor hydrargyri muriatici corrosivi*, *Liquor muriatis hydrargyri-ammoniati*, *Murias hydrargyro-ammoniacalis solubilis solutus*, *Aqua phagedaenica*). Obgleich nach mehreren Angaben *Liquor mercurialis* und *Aqua phagedaenica* synonim seyn sollen, so machen dennoch einige, besonders ältere Aerzte einen Unterschied zwischen beiden, besonders da solche eine ganz verschiedene Farbe besitzen und ganz andere Bestandtheile enthalten.

Das phagedaenische Wasser wird nach dem österr. Dispensatorium vom Jahre 1780 erhalten, wenn man 1 Drachme ätzenden Quecksilbersublimat in einem gläsernen Mörser zerreibt, dann nach und nach 1 Pf. frisch bereitetes Kalkwasser hinzusetzt, und die erhaltene Mischung dann in einem Glasgefäfse aufbewahrt.

Durch den vorhandenen Kalk des Kalkwassers wird ein Theil des Aetzsublimats zersetzt, indem dieser von solchen die Salzsäure aufnimmt, und Quecksilberoxydhydrat ausscheidet; da jedoch noch ein Ueberschufs des salzsauern Quecksilberoxydes vorhanden ist, so bleibt solches in der Flüfsigkeit aufgelöst, jedoch geht auch ein Theil an das Quecksilberoxyd über,

---

ser gebildet wird, während der andere Antheil Ammoniak frey wird.

womit gleichsam ein basisches Salz gebildet wird, und zwar um so mehr, je weniger anfänglich Kalkwasser zugesetzt wird, daher der Niederschlag eine mehr körnige Beschaffenheit haben wird — besonders auch wenn das Kalkwasser *) kalihältig ist, — sonst aber ist derselbe mehr flockig, und demnach auch besser, den Aetzsublimat mit etwas Wasser recht fein zu zerreiben, partiell aufzulösen, und dann das Kalkwasser zuzusetzen. Der ausgeschiedene Niederschlag hält sich längere Zeit schwebend, und zwar um so mehr, je flockiger er gefällt wurde, färbt sonach die Flüfsigkeit rothgelb, setzt sich dann allmälig ab, und wird um so blässer, je älter das Präparat wird, und je mehr das Licht einwirken konnte.

In mehreren anderen Pharmacopöen ist diese Flüfsigkeit noch immer unter den Namen *Aqua muriatico-mercurialis Rabra*; *Liquor muriatis hydrargyro - calcarei*, *Solutio muriatis calcis hydrargyrata*, officinell, wird aber im sehr abweichenden Verhältnifse des Aetzsublimates bereitet, worunter das Mittelverhältnifs $\frac{1}{2}$ Drachme desselben auf 1 Pf. Kalkwasser ist.

Die jetzige Vorschrift zur Bereitung der Quecksilberflüfsigkeit lautet: 16 Gran ätzenden Quecksilbersublimat und 1 Drachme Salmiak in 4 Pf. destillirtem Wasser aufzulösen, und dann die filtrirte Flüfsigkeit in einer gläsernen Flasche aufzubewahren.

Das Verhältnifs der Bestandtheile dieser Flüfsigkeit in den andern Pharmacopöen ist verschieden angegeben. Nach der preufsischen Pharmacopöe sind von beiden oben angegebenen Salzen 24 Gran in 2 Pf. destillirtem Wasser aufzulösen, hiernach enthält jede Unze 1 Gran Alembrothsalz; die hannoversche, oldenburger und polnische Pharmacopöe lassen dieser auf letztbenannte Weise erhaltenen Flüfsigkeit 1 Unze Rosenhonig zusetzen; nach einigen Pharmacopöen ist nur die einfache wässerige Auflösung des Aetzsublimats als

*) Siehe diesen Artikel.

Liquor mercurialis (S. 701) officinell (*Phar. amstelod. saxonica, hannover. bavar.*), nach andern die Auflösung desselben in Branntwein, 10 bis 16 Gran des erstern auf 1 Pf. des letztern (*Phar. gallica, Londinens.* etc.)

Die nach obiger Weise bereitete Flüfsigkeit hat eine wasserhelle Beschaffenheit, besitzt einen unangenehm salzig metallischen Geschmack, gibt mit kohlensauerm Kali einen weifsen Niederschlag und enthält in jeder Unze $\frac{1}{3}$ Gran Quecksilbersalz.

Ein in England gebräuchliches ammoniakalisch 3faches Quecksilbersalz wird erhalten, wenn man einem Pf. verdünnter Salpetersäure 7 Unzen flüfsig kohlensaures Ammoniak zusetzt, und diese Flüfsigkeit mit 8 Unzen Quecksilber digerirt, selbe dann, wenn sich nichts mehr auflöset, abdampft und zum Crystallisiren bringt; eine Unze dieses Salzes in 3 Unzen Rosenwasser aufgelöst, gibt die sogenannten *Guttalae albae Wardii, Ward's* weifse Tropfen, die aber ein ungleichförmiges Arzneymittel sind.

Die essig- und weinsteinsauern Quecksilbersalze werden später, die sonst officinellen Salben, welche Quecksilber in ihrer Mischung haben, dann einige andere Mercurialzubereitungen, als Pillen, Waschwasser und dergleichen auf mechanischem Wege darzustellende Arzneymittel werden im 4. Theile aufgeführt.

4. *Kupfer.*

§. 474. Das Kupfer ist ein ziemlich verbreitetes und nützliches Metall, da es zu mancherley Gefäfsen, Geräthschaften und zu mehreren wichtigen Zusammensetzungen verbraucht, und auch zu vielen andern Zwecken verwendet wird. In Bezug seines Vorkommens in der Natur, der Ausscheidung aus seinen Erzen, dann den verschiedenen Sorten desselben, somit als Waare, ist das Nöthige im 1. Bande S. 161 u. a. w. angegeben worden. — Will man sich reines Kupfer verschaffen, so wird das im Handel vorkommende Metall in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, und dadurch das vorhandene Bley abgeschieden, die Auflösung mit Was-

ser verdünnt, dann flüfsiges Ammoniak so lange zugesetzt, bis der Anfangs entstandene Niederschlag sich nicht weiter mehr auflöset, welches dann Eisenoxyd etc. ist; die neuerdings filtrirte Flüfsigkeit neutralisirt man nun mit Schwefelsäure, fällt abermals mit kohlensauerm Kali, wornach der nun entstandene Niederschlag mit Kohlen- und Harzpulver vermengt, und in einem Graphittiegel mit Glaspulver bedeckt, einer heftigen Glühhitze ausgesetzt, während welchem das vorhandene Oxyd durch die Kohle reducirt, sonach reines metallisches Kupfer erhalten wird; noch leichter geschieht die Reduction, wenn man über das in einer Röhre bis zum Glühen erhitzte Oxyd Hydrogengas leitet, wo sich Wasser (S. 341) bildet und Kupfer zurückbleibt.

Das Kupfer zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus: Es besitzt eine eigenthümlich braunlichtrothe Farbe, starken Metallglanz, hackigen Bruch, bedeutende Härte, Elasticität, Dehn- und Streckbarkeit, ist sonach sehr klingend, läfst sich zu Blättchen schlagen und zu feinem Draht ziehen; dessen specifisches Gewicht varirt, je nach der Bearbeitung, zwischen 8,700 bis 8,895; an der Luft läuft es dunkelbraun an, und überziehet sich bei gleichzeitiger Einwirkung der Atmosphäre und des Wassers mit einer Kruste, die man Kupferrost oder natürlichen Grünspan heifst, und der das übrige Kupfer vor der weitern Veränderung schützt; in Wasser allein wird es dagegen nicht oxydirt; es schmilzt bei anfangender Weifsglühhitze bei 27° Wedgwood und crystallisirt bei langsamem Erkalten in Würfeln oder Octaedern; wird es in offenen Gefäfsen geglüht, so oxydirt es sich an der Oberfläche und liefert dann den Kupferhammerschlag; bei heftiger Hitze verflüchtiget es sich, verbrennt mit rothgrüner Flamme und wird gleichfalls oxydirt. Die meisten Säuren wirken unter Einflufs der atmosphärischen Luft*) auf das Kupfer, doch

*) Defswegen müssen alle Geräthschaften stets blank, und mit Flüfsigkeiten versehen, nie längere Zeit der Luft ausgesetzt bleiben.

nimmt es die Salpetersäure am leichtesten auf, die daher selbst in verdünntem Zustande und in der Kälte darauf Wirkung hat, während welchem oxydirtes Stick-, oder bei stärkerer Säure auch Salpetergas (S. 365) entwickelt wird; die so erhaltene Flüfsigkeit enthält salpetersaures Kupferoxyd, besitzt eine schöne himmelblaue Farbe, einen ekelhaft scharfen Metallgeschmack, setzt nach dem Abdampfen Säulen oder Nadeln (Kupfersalpeter) ab, die an der Luft zerfliefsen, sich im Wasser und Alkohol leicht auflösen, in der Hitze zersetzt werden und Kupferoxyd hinterlassen; die Auflösung mit Ammoniak im Uebermafs versetzt, löst das zuerst ausgeschiedene Kupferoxyd auf, und man erhält eine Flüfsigkeit, die durch Abdampfen unter Detonation zersetzt wird.

§. 475. Die Salzsäure hat im verdünnten Zustande in der Kälte und ohne Luftzutritt nur wenig Wirkung auf das Kupfer; unter Anwendung von Wärme wird es dagegen leicht unter Entbindung von Hydrogengas aufgelöst, die Auflösung ist grün, und enthält salzsaures Kupferoxyd, das nach dem Abdampfen kleine, grüne, spiefsige, zerfliefsliche, im Wasser und Weingeist — welch letzterer dann mit grüner Flamme brennt — lösliche Crystalle liefert; digerirt man diese Lösung, unter Ausschlufs der Luft, mit feinzertheiltem metallischen Kupfer, so nimmt sie zuerst eine orangegelbe Farbe an, enthält salzsaures Kupferoxydoxydul, später wird sie ungefärbt, und ist dann salzsaures Kupferoxydul.

§. 476. Die concentrirte Schwefelsäure hat gleichfalls nur wenig Wirkung auf das Kupfer, eben so die sehr verdünnte; versetzt man dagegen erstere mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser, und wendet Wärme an, so geschieht die Oxydation des Metalls unter Ausscheidung von schwefliger Säure, und man erhält dann schwefelsaures Kupferoxyd.

Die Reinheit des Kupfers ergibt sich sowohl durch die eigenthümliche Farbe, starken Glanz, der vollständigen Auflöslich-

keit in verdünnter Salpetersäure, als auch dadurch zu erkennen, dafs die Auflösung weder mit schwefel- noch salzsauerm Natron eine Trübung verursachen, und mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt, keinen Rückstand hinterlassen darf, ersteres würde Bley, das zweyte Silber, letzteres Eisen oder andere Metalle anzeigen.

Im metallischen Zustande wird das Kupfer in den Officinen in gefeiltem Zustande (*Limatura cupri*) verwendet, wozu man das reinste Kupfer nimmt, dieses mit einer reinen Feile zu einem gröblichen Pulver bringt, und dann in einem trockenen Gefäfse aufbewahrt; sonst wird es auch in dünnen Blechen als Reagens (S. 329) angewendet.

§. 477. Oxydationsstufen dieses Metalls sind:

a) Kupferoxydul, welches in der Natur als Rothkupfererz vorkömmt, und künstlich dargestellt werden kann, wenn man 5 Theile Kupferoxyd mit 4 Theilen Kupferfeile glüht, dann durch Zersetzung der Kupferoxydulsalze mittelst Alkalien, wobei es aber als Hydrat gefällt wird. Es ist braunroth, als Hydrat pomeranzengelb, schmelzbar, in Säuren löslich, womit es farbenlose oder braune Auflösungen gibt, liquides Ammoniak bildet damit eine wasserklare Flüfsigkeit, die sich aber, so wie die andern an der Luft verändern, da das Oxydul hierdurch in Oxyd verwandelt wird.

b) Das Kupferoxyd kömmt in der Natur als Kupferschwärze vor; sonst bildet sich selbes beim Glühen und Verbrennen des Metalls als Kupferhammerschlag und Kupferblumen (*Crocus veneris*), dann durch Glühen des kohlen- oder salpetersauern Kupferoxydes. — Es bildet ein schwarzes Pulver (als Hammerschlag, Schuppen), ist geschmacklos, im Wasser unlöslich, gibt damit (aus einem Salze durch Alkalien gefällt) ein grünlicht-blaues Hydrat, wird aber von Säuren leicht aufgenommen, womit es blaue oder grüne Salze liefert, die durch Schwefelwasserstoff dunkelbraun, durch eisenblausaures Kali rothbraun ge-

fällt werden; Ammoniak bringt Anfangs einen blauen Niederschlag hervor, der aber wieder mit blauer Farbe aufgelöst wird; mehrere Metalle scheiden das Kupfer aus der Auflösung regulinisch ab. — Das Kupferoxyd wird sehr leicht durch Hydrogen und organische Stoffe mit Hülfe der höhern Temperatur reducirt, sonst ist es für sich in der Hitze schmelzbar und feuerbeständig.

§. 428. Kupfer und Chlor. Beide Stoffe verbinden sich in zwey Verhältnissen, nämlich zu einem Kupferpro- und Per-Chlorid. Letzteres erhält man sowohl durch unmittelbare Verbindung, indem man nämlich zertheiltes Kupfer in Chlorgas verbrennen läfst, was mit rothem Lichte vor sich geht, als auch wenn man salzsaures Kupferoxyd bis zur Entfernung alles Wassers erhitzt. Es stellt ein gelbbraunes Pulver dar, das an der Luft wieder Feuchtigkeit anzieht, und dann, so wie durch Auflösen im Wasser, in salzsaures Kupferoxyd übergeht; in der Hitze schmilzt diese Verbindung, und geht dann unter Entbindung von Chlorgas in Kupferprochlorid über, das auch erhalten wird, wenn man salzsaures Kupferoxydul in einer Retorte vorsichtig erhitzt, wo ein weifses Pulver zurück bleibt, das in stärkerer Hitze sich feuerbeständig zeigt, jedoch schmilzt, und dann zu einer crystallinischen Masse gesteht, die aber beim schnellen Erstarren eine dunkle Farbe annimmt; in diesem geglühten Zustande ist es im Wasser schwer löslich, jedoch leichter in concentrirter Salzsäure, wornach es dann unter Einfluss der Atmosphäre in salzsaures Kupferoxyd übergeht; aus dieser Auflösung wird die in Rede stehende Verbindung durch Zusatz von Wasser wieder als ein weifses Pulver gefällt, das aber nur im luftleeren Raume getrocknet werden kann, ohne Sauerstoff aufzunehmen.

§. 479. Kupfer und Schwefel verbinden sich sehr leicht, und wie es scheint, in mehreren Verhältnissen. Das Kupferprosulfurid kömmt in der Natur als Kupferglanz, und mit Schwefeleisen verbunden, als Kupferkies und Buntkupfererz,

und sonach in weiterer Verbindung vor; durch die Kunst kann es durch unmittelbare Verbindung unter Feuererscheinung erhalten werden, worauf eine schwarzgraue, etwas metallisch glänzende, unlösliche, leicht schmelzbare Masse zurück bleibt. In frühern Zeiten hatte man Schwefelkupfer durch Cementation (S. 213) bereitet, und solches dann gebranntes Kupfer (*Aes ustum*) genannt. Zersetzt man Kupferoxydsalze mittelst Schwefelwasserstoff, so erfolgt ein bräunlicht-schwarzer Niederschlag von Kupferpersulfurid, das nach dem Trocknen grünlicht-schwarz wird, sich im Wasser Aetzkali und schwachen Säuren nicht auflöset; erhitzt entwickelt sich Schwefel, etwas Wasser und schweflige Säure, wornach Kupferprosulfurid zurückbleibt. Durch Einfluss der feuchten Atmosphäre werden beide oxydirt. Durch Fällung eines Kupfersalzes mit einer Schwefelleberlösung wird Schwefelkupfer mit verschiedenem Gehalt an Schwefel, je nachdem nämlich selbe beschaffen ist, gefällt.

§. 480. Unter den weitern Verbindungen des Kupfers sind nur folgende pharmaceutisch merkwürdig:

a) Salpetersaures Kupferoxyd (*Nitras cupri, Cuprum oxydatum nitricum*), welches schon in Vorhergehendem beschrieben worden; es wird nicht zum unmittelbaren Gebrauche verwendet, aber als Nebenproduct erhalten, wenn man kupferhältiges Silber in Salpetersäure auflöst, und dann das Silber durch metallisches Kupfer (S. 661) fällt, wo letzteres an die Stelle des erstern aufgenommen wird; diese Flüssigkeit kann man dann concentriren, die nöthige Menge Schwefelsäure, die leicht aus der Menge des gefällten Silbers berechnet werden kann, hinzusetzen, und dann einer Destillation unterwerfen, wobei man in der Vorlage Salpetersäure, und im Rückstande schwefelsaures Kupferoxyd erhält.

b) Kupferoxydammoniak (*Cuprum ammoniatum*). Diese Verbindung macht den Hauptbestandtheil des blauen Augenwassers aus; bringt

man Kupferfeile in ein Glasgefäfs, füllt es mit Ammoniak ganz an, und verstopft selbes sehr wohl, so erfolgt keine Auflösung des Kupfers; nach *Berzelius* wird selbst Kupferoxyd von Ammoniak aufser Einfluſs der Atmosphäre, oder ohne Zusatz eines Ammoniaksalzes nicht aufgelöst, was aber sogleich erfolgt, wenn man einige Tropfen gelöstes kohlensaures Ammoniak zusetzt, da sich nun ein basisches Doppelsalz bilden kann, welches dann die Flüfsigkeit aufgelöst erhält. Die aus Kupferfeile und Aetzammoniakflüfsigkeit in halbvollen, oder von Zeit zu Zeit geöffneten Flaschen bereitete Flüfsigkeit heifst man auch *Tinctura veneris volatile*, *Tinct. coerulea*, und die aus der concentrirten Lösung sich absetzenden dunkelblauen Crystalle *Sal veneris volatile*. — Die Auflösung des Kupferoxyd-Ammoniaks dient auch als Reagens auf arsenige Säure.

Läfst man die blaue Flüfsigkeit in vollen Flaschen längere Zeit verstopft stehen, so wird sie entfärbt und ist dann Kupferoxydulammoniak, die aber durch Aussetzen an die Luft wieder durch Anziehen von Sauerstoff blau wird.

Besagtes blaues Augenwasser (*Aqua ophtalmica coerulea*, *Aqua saphirina*, *Collyrium coeruleum*, *Liquor ophtalmicus coeruleus*) hatte man sich früher durch Reiben von Salmiak und Kalkwasser in einem messingenen Mörser, später durch Reiben von Kupferfeile, Salmiak und Kalkwasser in einem gläsernen Mörser bereitet; nach dem neuesten Dispensatorium aber wird es erhalten, wenn man 5 Gran Grünspan mit einer Drachme Salmiak und 1 Pf. Kalkwasser zusammenreibt, dann Alles 24 Stunden bis zur vollständigen Auflösung des Kupferoxydes stehen läfst, darauf filtrirt und aufbewahrt.

Während dem Reiben erfolgt eine Zersetzung des Salmiaks durch den Kalk, indem sich dieser der Salzsäure bemächtiget und so Ammoniak frey macht; selbes geht zum Theil an die Essigsäure des Grünspans, zum Theil an das Ammoniak über, wornach das blaue

Augenwasser sowohl Kupferoxydammoniak, essigsauern Ammoniak, nach Beschaffenheit des Grünspans, auch essigsaures Kupferoxyd, endlich auch salzsauern Kalk enthält. Die Vorschriften anderer Pharmacopöen weichen in der Quantität der zu nehmenden Ingredienzien ab, manche lassen dieses Präparat auch auf die ältere, oben angegebene Methode bereiten; da der Grünspan in seiner Zusammensetzung selbst veränderlich ist, so wäre es wohl entsprechender, statt diesem kohlensaures Kupferoxyd zu nehmen.

Die Haupteigenschaft dieser Flüfsigkeit besteht in der blauen Farbe und dem ekelhaft metallischen Geschmacke.

§. 481. c) Schwefelsaures Kupferoxyd, auch Kupfervitriol, Blauer oder cyprischer Vitriol, blauer Galitzenstein (*Sulfas cupri*, *Vitriolum coeruleum*, *Vitriolum veneris seu de Cyro*, *Cuprum oxydatum sulfuricum*). Diese Verbindung ist schon seit alten Zeiten bekannt, da selbe schon in der Natur theils crystallisirt, derb, oder aufgelöst vorkömmt; durch die Kunst wird sie sowohl durch unmittelbare Verbindung, z. B. durch Auflösen der Kupferasche in Schwefelsäure, oder durch Zusammenbringen der letztern mit metallischem Kupfer mit Hülfe der Wärme (S. 750), im Grofsen aber durch Oxydation des gerösteten natürlichen oder künstlichen Kupfersulfurids mittelst Luft und Feuchtigkeit, wie im 1. Bande S. 164 umständlich beschrieben, dargestellt; sonst wird selber bei Reinigung des Silbers mittelst Schwefelsäure (S. 662), endlich durch Zersetzung anderer Kupfersalze mittelst Schwefelsäure (S. 753) als Nebenproduct erhalten.

Sollte der käufliche Kupfervitriol nicht die gehörige Reinheit haben, so kann man denselben dadurch von Eisen etc. befreyen, dafs man ihn in heifsem Wasser auflöset und einige Zeit mit dem 12. Theil frischgefälltem Kupferoxyd kocht, die Flüfsigkeit darauf filtrirt und zum Crystallisiren bringt; oder man

verschafft sich Kupfervitriol auf nachfolgende Weise: Man übergiefst 1 Theil reine Kupferfeile in einem Kolben, oder noch besser in einer Retorte mit drey Theilen Vitriolöhl (welches auch der Aetherrückstand seyn kann), die mit eben so viel Wasser verdünnt wurde, bringt letztere mit einer zum Theil mit Wasser versehenen Vorlage und *Woulfe*'schen Flasche, wie S. 696 beschrieben, in Verbindung — um die entwickelte schweflige Säure zu verdichten — erstere aber blofs in ein Sandbad gestellt, den Inhalt allmälig bis zum Sieden, womit so lange fortgefahren wird, als sich noch schweflige Säure entwickelt, und derselbe trocken geworden ist; die im Kolben oder der Retorte befindliche Substanz wird in 4 — 6 Theilen kochendem Wasser aufgelöst, filtrirt und in einem steingutenen oder porzellänenen Gefäfse zum Crystallisiren an einen kühlen, dunkeln Ort gebracht, die von den Crystallen abgesonderte Flüfsigkeit wird weiter concentrirt, das erhaltene Salz aber auf Fliefspapier getrocknet.

Die Bildung des Kupfervitriols auf die eben beschriebene Weise gründet sich auf das S. 664 Gesagte, nämlich: Ein Theil der Schwefelsäure wird zersetzt, indem sie Sauerstoff an das Kupfer abgibt, dieses oxydirt, welches sich mit der übrigen Säure verbindet, während schweflige Säure entweicht, welches schwefelsaure Kupferoxyd dann mit Crystallwasser anschiefst.

§. 482. Der Kupfervitriol crystallisirt in lasurblauen rhomboidalischen Crystallen mit verschiedenen Abstumpfungen der Ecken und Kanten, die vollkommen durchsichtig und glasglänzend sind, einen unangenehmen metallischen Geschmack besitzen, an der Luft sich mit einem grünlicht-weifsen Pulver beschlagen, bis etwa + 32 R. erwärmt, ganz in ein solches übergehen, welches noch $\frac{2}{3}$ seines Wassergehaltes besitzt; 4 Theile kaltes und 2 Theile heifses Wasser zur Auflösung benöthigen, in höherer Temperatur schmelzen, ihr Crystallwasser verlieren, und in eine weifse Salzmasse verwandelt werden, die wasserfreyes schwefelsaures Ku-

pferoxyd sind; noch stärker erhitzt, wird dieses Salz zersetzt, indem die Säure zum Theil unverändert, gröfstentheils aber in schweflige Säure und Oxygen zerfällt, so, dafs nur Kupferoxyd zurückbleibt; zersetzt wird die Auflösung des Kupfervitriols durch Alkalien, die Kupferoxyd, oder wenn sie nicht in hinlänglicher Menge zugesetzt wurden, basisch schwefelsaures Kupferoxyd fällen, ferner durch Salze vermög doppelter Wahlverwandtschaft, endlich durch mehrere Metalle, die regulinisches Kupfer ausscheiden.

Die Reinheit dieses Salzes gibt sich durch die schöne hellblaue Farbe, die vollständige Auflöslichkeit im Wasser, dann dadurch zu erkennen, dafs die wässerige Auflösung mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt, keinen Rückstand hinterläfst; wenn die mit etwas Schwefelsäure versetzte Solution durch Schwefelwasserstoff zersetzt, eine Flüfsigkeit hinterläfst, die mit Kali neutralisirt, einen Niederschlag liefert, der mit Kohle geglüht, mit weifser Flamme brennt, so zeigt dieses Zinkoxyd an.

§. 483. Schwefelsaures Kupferoxydammoniak, Kupfersalmiak, schwefelsaures ammoniakhältiges Kupferoxyd, ammoniakhältiges schwefelsaures Kupfer, schwefelsaures Ammoniakkupfer (*Cuprum ammoniatum*, *Cuprum oxydatum sulfurico-ammoniatum*, *Sulfas cupri ammoniacalis*, *Sulfas cupri et ammoniae*, *Cuprum sulfurico-ammoniatum*). *Weifsman* beschrieb 1757 zuerst die Darstellung dieses Präparates, und zwar durch Zusammenreiben von 2 Theilen schwefelsauerm Kupferoxyd mit 3 Theilen kohlensauerm Ammoniak, wodurch man eine breyartige Masse erhält, die bei gelinder Wärme ausgetrocknet wird, welche Methode auch im österr. Dispensatorium vom Jahre 1794 enthalten ist; *Acoluth* machte 1799 ein zweckmäfsigeres Verfahren bekannt, welches auch die neue österreichische Pharmacopöe aufgenommen hat. Nach selber wird 1 Theil schwefelsaures Kupferoxyd in 3 Theilen heifsem destillirtem Wasser aufgelöset, die Auflösung filtrirt, und so lange reines flüfsiges Am-

moniak zugesetzt, bis der entstandene Niederschlag sich wieder aufgelöset hat, worauf man dieselbe in einem gläsernen Gefäfse bis auf den 3. Theil abdampft und mit gleichen Theilen Alkohol von 0,850 spec. Gew. vermischt, die dadurch entstandenen Crystalle sammelt, trocknet und in einem gläsernen Gefäfse aufbewahrt.

Zu bemerken ist:

a) Da das Abdampfen der ammoniakalischen Flüfsigkeit nicht ohne partieller Zersetzung derselben vorgenommen werden kann, so kann man auch folgendermassen verfahren: Man reibt reines schwefelsaures Kupferoxyd in einem Glasmörser zu feinem Pulver, trägt solches nach und nach in, in einer Flasche befindliches, flüfsiges Ammoniak dergestalt ein, dafs man nach jedesmaligem Eintragen die Flasche verstopft und schüttelt, womit so lange verfahren, bis nichts mehr aufgenommen wird; die dunkelblaue Flüfsigkeit wird nun filtrirt, in ein hohes cylindrisches Gefäfs gebracht, und wie angegeben, mit Alkohol versetzt; will man aber schöne Crystalle erhalten, so wird

b) die dunkelblaue Auflösung mit 2 bis 3 Theilen Alkohol, und zwar von 0,830 spec. Gew. so übergossen, dafs letzterer eine eigene Schichte über ersterer bildet; weswegen man solchen ganz langsam an der Wand des Cylinderglases herablaufen läfst. Um die Verdampfung des Alkohols zu verhindern, bindet man die Mündung des Gefäfses mit feuchtgemachter Blase gut zu, und stellt Alles an einen ruhigen und kühlen Ort, und zwar so lange, bis sich die Crystalle nicht weiter vermehren.

c) Ist die über den Crystallen befindliche Lauge noch bedeutend blau, so gieſst man sie vorsichtig ab, setzt noch ungefähr 1 Theil Alkohol zu, und verfährt wie vorhin, wodurch gewöhnlich kleinere, minder schöne Crystalle erhalten werden.

d) Die Crystalle müssen sogleich auf Fliefspapier gebracht und bedeckt, an einem schattigen Orte, einer sehr gelinden Wärme ausgesetzt, getrocknet werden, bis selbe auf neues Fliefspapier gebracht, solches nicht mehr feucht machen.

e) Die Aufbewahrung dieses Präparates mufs nicht nur in wohlverschlossenen Gefäfsen, sondern auch an einem kühlen und dem Lichte entzogenen Orte geschehen.

Erklärung. Wird schwefelsaures Kupferoxyd mit Ammoniak in aufgelöstem Zustande versetzt, so

entzieht letzterer dem erstern die Säure, bildet somit schwefelsauers Ammoniak, während Kupferoxyd sich ausscheidet; bei mehr zugesetztem Ammoniak entsteht eine Verbindung zwischen beiden letztbenannten Stoffen, worin ersteres die Stelle der Säure vertritt, welche wieder mit dem zuerst gebildeten Salze ein aus schwefelsauerm Ammoniak und Kupferoxyd-Ammoniak bestehendes Doppelsalz darstellt; da durch die Wärme dasselbe zersetzt wird, so kann es nicht auf die gewöhnliche Weise durch Abdampfen zum Crystallisiren gebracht werden, sondern die Entwässerung mufs mit Alkohol geschehen, wefswegen es nothwendig ist, starken Weingeist zu nehmen, und auch die anfängliche Concentration, wie angegeben, zu vermeiden. Die ganz entfärbte Flüfsigkeit enthält noch etwas schwefelsaures Ammoniak, von der durch Destillation der Weingeist gelegentlich abdestillirt werden kann. Nach mehreren Pharmacopöen wird das gepulverte schwefelsaure Kupferoxyd mit kohlensaurer Ammoniak-Flüfsigkeit digerirt, und die Auflösung wie vorhin behandelt, denn während dieser Operation entweicht die Kohlensäure; Andere befolgen die alte, Eingangs dieses Artikels beschriebene Methode.

§. 484. Das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak bildet dunkelblaue, glänzende, ziemlich lange, geschobene, vierseitige, zugeschärfte Prismen — wird es aber blofs aus der Auflösung gefällt, so bildet es lasurblaue nadelförmige Crystalle — die einen ekelhaft metallischen Geschmack besitzen, an der Luft, besonders wenn selbe warm ist, mit einem hellblauen Pulver sich beschlagen, welches eine basische Verbindung dieses Salzes ist, weil sich Ammoniak verflüchtiget hat; später zerfallen sie ganz in ein hellgrünes Pulver; in $1\frac{1}{2}$ Theilen kaltem Wasser löset es sich, wenn es früher zerrieben wurde, auf; mit einer gröfsern Menge, besonders mit heifsem Wasser auf einmal in Berührung gebracht, setzt sich basisch schwefelsaures Kupferoxyd ab, und die Auflösung enthält überschüfsiges Ammo-

niak; in der Hitze entweicht nebst dem Crystallwasser reines und schwefelsaures Ammoniak, während ein Gemenge von schwefelsauerm Kupferoxyd und Kupferoxydul zurückbleibt.

Fehlerhaft ist dasselbe, wenn es eine mehr ins Grünlicht ziehende Farbe hat, und an der Oberfläche pulverig ist, sich in 2 Theilen Wasser nicht vollständig auflöset, mit Säuren aufbrauset, und mit Kalk gerieben, nur wenig Ammoniak entwickelt.

§. 485. e) Kohlensaures Kupferoxyd und zwar im neutralen Zustande, kömmt in der Natur als Kupferlasur und in einigen andern Mineralien vor, wird auch durch die Kunst dargestellt, doch hält man die Bereitung geheim; das basisch kohlensaure Kupferoxyd kömmt als Kupfergrün und Malachit vor, bildet sich mit Hydratwasser verbunden, beim Rosten des Kupfers oder kupferhältigem Metallgemische; z. B. Messing, Bronze etc. an feuchter Atmosphäre, oder wenn sonst auf selbe Luft und Wasser längere Zeit einwirken, wo sich dann die Oberfläche jener Gegenstände mit einer Kruste überzieht, die man Kupferrost oder natürlichen Grünspan heifst; sonst bildet es sich noch, wenn Kupferoxydhydrat der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, oder wenn man Kupfersalze durch kohlensaure Alkalien zersetzt; der im letztern Falle sich bildende Niederschlag ist ein Hydrat, hat Anfangs eine bläulichte, nach dem Auswaschen mit heifsem Wasser und Trocknen aber eine grüne Farbe, ist im Wasser unlöslich; erhitzt verliert er die Säure, und erscheint dann braunschwarz. — Das kohlensaure Kupferoxyd macht zuweilen einen Nebenbestandtheil des Grünspans aus; sonst ist es unter dem Namen Mineral- oder Berggrün als Malerfarbe bekannt.

§. 486. Salzsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Vermengt man eine Auflösung des salzsauern Kupferoxydes mit Salmiak, von jedem Salze gleiche Theile, dampft die Flüfsigkeit ab, und erhitzt die Salz-

masse, oder unterwirft ein Gemenge von Kupferoxyd und Salmiak einer Sublimation, so erhält man eine grünlichte Salzmasse — die kupferhältigen Salmiakblumen (*Flores salis ammoniaci veneri*, *Ens veneris*), welche ein Doppelsalz sind, und im wasserhältigen Zustande als Kupfersalmiaklösung, und in noch mehr verdünntem Zustande als antimiasmatisches Wasser medicinische Anwendung finden.

Um die wässerige Lösung des Kupfersalmiaks (*Liquor cupri ammoniato-muriatici*, *Tinctura antimiasmatica*, *Tinctura salis ammoniaci cupriferi*, *Murias ammoniae et cupri liquidus*) zu bereiten, gibt es mehrere Vorschriften; nach *Köchlin* löset man Kupferoxyd, wie S. 754 angezeigt, in flüfsigem Ammoniak auf, und setzt der Flüfsigkeit so lange Salzsäure zu, bis der entstandene Niederschlag sich wieder vollständig aufgelöst und selbe eine grüne Farbe angenommen hat. Nach Prof. *Buchners* Angabe und der bayerischen Pharmacopöe verschafft man sich zuvor kohlensaures Kupferoxyd, durch Zerlegung einer Kupfervitriollösung mittelst wässerig kohlensaurer Kalilösung, welch erhaltener Niederschlag auf ein Filtrum gesammelt, mit kaltem destillirtem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet wird.

Von diesem erhaltenen kohlensauern Kupferoxyd wird nun 1 Theil in einem gläsernen Mörser zerrieben, und so viel verdünnte Salzsäure zugesetzt, als nöthig ist, um eine vollständige Auflösung zu erhalten, ohne aber auch zu viel zuzusetzen. In dieser Flüfsigkeit werden nun 14 Theile gereinigter Salmiak aufgelöset, und so viel destillirtes Wasser zugegossen, dafs das Ganze genau 70 Theile beträgt, wodurch man eine Flüfsigkeit bekömmt, welche in Glasflaschen mit gut passenden Glasstöpseln aufbewahrt wird.

§. 487. Diese besitzt eine grasgrüne Farbe, ist ganz klar und durchsichtig, hat einen etwas safranartigen Geruch, und einen metallischen, urinösen, zu-

sammenziehenden Geschmack. Sie läfst sich mit Wasser vermischen, und bildet 1 Theil mit 80 Theilen Wasser verdünnt, das antimiasmatische Wasser oder den *Liquor cupri ammoniato-muriatici dilutus*, *Aqua antimiasmatica Köchlini.* Durch zuviel zugesetzte Salzsäure reagirt selbe sauer; welchen Fehler man durch Neutralisiren mit Ammoniak verbessern kann.

Nach der sächsischen Pharmacopöe werden auf 4 Unzen der nach S. 754 bereiteten Kupferoxyd-Ammoniakflüfsigkeit 10 Drachmen und 1 Scrup. Salzsäure zugesetzt, und als *Tinct. salis ammoniaci cuprifera* aufbewahrt.

Ein ähnliches, jedoch darin verschiedenes Präparat, dafs es nebstbei Schwefelsäure enthält, ist das vom Hrn. Doctor *Gölis* in Wien unter gleichem Namen angegebene Arzneymittel, welches erhalten wird, wenn man eine halbe Unze schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak in 4 Unzen destillirtem Wasser auflöset, und diese Auflösung so lang mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis die Flüfsigkeit ihre blaue Farbe verloren hat, und grünlicht geworden ist, ohne sie jedoch im Uebermafs derselben zuzusetzen. Man kann dieses Präparat indessen auch, Falls es mehr Anwendung finden würde, dergestalt vortheilhafter und gleichförmiger bereiten, wenn man schwefelsaures Kupferoxyd in einer hinreichenden Menge destillirtem Wasser auflöset, filtrirt, dann so lange Ammoniak-Flüfsigkeit zusetzt, bis der entstandene Niederschlag wieder aufgelöset ist, dann mit Salzsäure bis zu dem angegebenen Puncte sättiget, und Alles bis auf eine bestimmte Concentration mit Wasser verdünnt.

Diese Flüfsigkeit unterscheidet sich von der vorigen dadurch, dafs sie mehr bläulicht-grün ist, weniger Salmiak, aber mehr Kupferoxyd in gleicher Quantität enthält.

§. 488. Quecksilberhältige Kupfersalmiaklösung (*Tinctura antimiasmatica composita*, *Liquor cuproso-mercurialis*). Die ursprüngliche Bereitung dieses Präparats nach *Beifser*, lautet folgendermassen: Eine Drachme versüfsten Quecksilbersublimat in einer Unze Salzsäure aufzulösen, und von dieser Auflösung der einfachen Kupfersalmiakflüfsigkeit unter

fleifsigem Umschütteln so lange zuzusetzen, bis die entstandene dickliche und undurchsichtige Mischung sich plötzlich aufklärt und eine grüne Farbe bekömmt. Eine halbe Unze und 5 Scrupeln der salzsauern Quecksilberauflösung erfordern 2 Unzen der zweyten Flüfsigkeit. Sollte der *Merc. dulcis* in der Salzsäure sich nicht auflösen wollen, so kann man derselben 1 Drachme concentrirter Salpetersäure zusetzen.

Da durch Auflösung des versüfsten Quecksilbersublimats in Salz- und Salpetersäure, ätzender Sublimat gebildet wird, so hat *Ewerts* dieses Präparat dadurch zu bereiten angegeben, dafs man schwefelsaures Kupferoxyd, Salmiak und ätzenden Quecksilber-Sublimat, von jedem einen Theil, in 16 Theilen destillirtem Wasser auflöse, die Auflösung filtrire und aufbewahre. Auch kann man dasselbe erhalten, wenn in einer Unze der einfachen Kupfersalmiak-Flüfsigkeit 30 Gr. Sublimat aufgelöst wird.

Diese Flüfsigkeit ist blaugrün, besitzt einen scharfmetallischen, lange anhaltenden Geschmack, läfst sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnifse mischen, reagirt nicht sauer, aufser wenn es nicht genau neutralisirt wurde. 1 Theil davon mit 80 Theilen Wasser verdünnt, gibt das sogenannte quecksilberhältige antimiasmatische Wasser (*Aqua antimiasmatica composita*).

§. 489. f) Arsenigsaures Kupferoxyd (*Arsenis cupri, Cuprum oxydatum arsenicosum*) ist bekannt als *Scheel*'sches Grün, wird vorzüglich durch doppelte Wahlverwandtschaft, nämlich mittelst Zersetzung des arsenigsauern Kali mittelst Kupferoxydsalzen erhalten, was demnach auch bei Reactionen auf arsenige Säure erfolgt, wobei ein hellgrünes, im Wasser unlösliches Pulver gefällt, das aber von mehreren Säuren und reinem Ammoniak aufgenommen, durch die fixen Alkalien aber zum Theil zersetzt wird; mit Kohle geglüht, geht es in eine graue Metalllegirung — Weifskupfer *Argent haché* genannt — über. Vom essigsauern Ku-

pferoxyd, dem Grünspansauerhonig etc. wird erst später die Rede seyn, demnach hier nur noch des sogenannten Augensteines, auch unter dem Namen göttlicher Stein, Wundstein oder Kupferalaun (*Lapis divinus seu ophtalmicus St. Yves, Cuprum aluminatum*) bekannten Arzneymittels, das nach mehreren Pharmacopöen officinell ist, erwähnt wird. Derselbe wird nach dem österreichischen Apothekerbuche bereitet, „wenn man Grünspan, Alaun und Salpeter, von jedem 3 Unzen, jedes für sich pulvert, „genau zusammen mengt, und in einen steingutenen „oder porzellänenen Tiegel fliefsen läfst. Der erkalteten „und zu Pulver zerriebenen Masse wird $1\frac{1}{2}$ Drachme „Campher zugesetzt, und wenn Alles durch anhaltendes Umrühren gleichförmig geworden ist, in einem „genau schliefsenden Gefäfse aufbewahrt."

Die Vorschriften anderer Pharmacopöen weichen in Bereitung dieses an sich gemengten Präparats darin ab, dafs sie statt des Grünspans, Kupfervitriol nehmen lassen, wodurch dasselbe im Wasser auflöslicher, als jenes ist. Auch ist die Menge des zu nehmenden Camphers abweichend angegeben und solcher soll vor dem gänzlichen Erkalten zugesetzt werden, welches Präparat vorzugsweise auch *Sulfas cupri aluminosus camphoratus* heifst.

Uebrigens hat man beim Schmelzen zu beobachten, dafs es weder zu kurz, noch zu lange fortgesetzt werden darf; indem man im erstern Falle eine schmierige, im letztern eine krümmliche Masse, die sich nicht leicht pulvern läfst, und überhaupt ein ganz anderes Gemenge wäre, erhalten würde; denn der Salpeter, Alaun und Grünspan erleiden bei einer über den Schmelzpunct erhöhten Temperatur eine gegenseitige Veränderung, daher eine lange geschmolzene Masse nicht mehr die schöne hellgrüne Farbe besitzt.

In der sächsischen Pharmacopöe ist ein durch Schmelzen gemengtes Präparat von 3 Theilen Kupfervitriol; 1 Theil Grünspan, eben so viel Alaun, $\frac{1}{2}$ Theil Salmiak und 6 Theile Eisen-

vitriol unter dem Namen *Lapis miraculosus seu vulnerarius externus* aufgeführt; die Auflösung, 1 Theil desselben in 24 Theilen Wasser, heifst auch *Aqua miraculosa.*

5. *Eisen.*

§. 490. Das Eisen (*Ferrum*) ist eines der verbreitetsten Metalle; denn es kömmt nicht nur fast aller Orten im Mineralreiche vor, sondern ist auch im vegetabilischen und animalischen Reiche zu finden; seiner mannigfaltigen Anwendung wegen ist es auch das allgemeinste und nützlichste Metall, denn ohne denselben würden manche Künste und Gewerbe noch auf der untersten Stufe der Ausbildung sich befinden; allein dennoch scheint es später, als Gold, Silber und Kupfer bekannt geworden zu seyn, da es nur selten — am meisten noch als Meteoreisen — gediegen, sondern hauptsächlich oxydirt, vererzt etc. zu finden, wie im 1. Theile S. 93, dann in Bezug seiner Ausscheidung aus den Erzen als Roh- oder Gufseisen, und die Umwandlung desselben in Stab- oder Schmiedeeisen S. 169 etc. das Nöthige, so wie auch die Beschaffenheit dieses Artikels als Waare angegeben worden. Das zu sehr verschiedenen Geräthschaften verwendete Stabeisen ist aber bei weitem nicht chemisch rein, sondern enthält mehr oder weniger Kohlenstoff, Kiesel, nach Beschaffenheit auch andere Metalle, besonders Mangan, Kupfer, Chrom, Arsenik, dann auch Phosphor und Schwefel, wodurch es auch in seinen Eigenschaften modificirt und zu verschiedenen Zwecken minder tauglich wird, besonders läfst sich phosphorhältiges Eisen nicht kalt, und schwefel-, kupfer- und arsenikhältiges Eisen nicht glühend bearbeiten, woher die Benennung kalt- und warmbrüchiges Eisen. Um dasselbe von seinen Beimengungen zu befreyen, wird es im gefeilten Zustande mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes Eisenoxydul innig gemengt, und das Ganze in einem feuerfesten Tiegel mit metallfreyem Glaspulver bedeckt, darauf der Tiegel verkittet und in der Esse einer heftigen Glühhitze durch eine Stunde

lang ausgesetzt, bis nämlich der Inhalt zum Schmelzen gebracht wurde, während welchem die dem Eisen beigemengten fremdartigen Stoffe durch das Eisenoxydul oxydirt und in der Schlacke abgesondert werden. Auch erhält man chemisch reines Eisen, wenn man das von fremden Beimengungen freye Eisenoxyd in einer Glas- oder Porzellänröhre bis zum anfangenden Glühen erhitzt, und dann so lange trockenes Wasserstoffgas darüber leitet, bis keine Wasserdämpfe sich mehr bilden.

§. 491. Das gewöhnliche Stabeisen zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus: Es besitzt eine graulichtweifse Farbe, bedeutenden metallischen Glanz, hackige, ins Faserig übergehende Textur, eine beträchtliche Härte, Festigkeit und Zähigkeit, ist dehnbar, noch mehr aber streckbar, denn es läfst sich zu einem sehr feinen Draht ausziehen; dessen spec. Gew. ist von 7,700 bis 7,840; vom Magnete wird es angezogen und kann selbst magnetisch werden. An trockener Luft verliert es bald seinen Glanz und wird schwarzgrau, in feuchter Atmosphäre überzieht es sich, und zwar um so leichter, je reiner es ist, nach und nach mit einer braunrothen Kruste, Eisenrost (*Rubigo ferri*) genannt, welche das darunter befindliche Metall aber nicht vor der weitern Veränderung schützt, wie es beim Kupfer (S. 749) der Fall ist; auch in reinem Wasser erleidet dasselbe keine Veränderung, aber sehr leicht, wenn solches atmosphärische Luft beigemengt enthält. Es schmilzt erst bei der höchsten Weifsglühhitze, und wie angegeben wird, bei einer Temperatur von 150 Wedgwood, ist demnach in einem gewöhnlichen Ofenfeuer unschmelzbar; nach dem Schmelzen nimmt es crystallinische Form, und zwar die des Octaeders an; bei anfangender Weifsglühhitze wird es weich, und es lassen sich getrennte Eisenstücke durch Hämmern vereinigen, was man das Schweifsen nennt; wird dieses Metall unter Luftzutritt geglüht, so läuft es Anfangs mit verschiedenen Farben, zieht dann Sauerstoff an, und bekömmt einen Ueberzug von Eisenoxyd-Oxy-

dul, der beim Daraufschlagen abfällt und den sogenannten Hammerschlag liefert; beim heftigen Glühen unter Luftzutritt, oder in Sauerstoff verändert es sich und geht in Oxyd über.

Das chemisch reine Eisen hat eine beinahe silberweifse Farbe, starken Glanz, ist sehr zähe, weicher als das vorige, zeigt einen schuppig muschligen Bruch, ein spec. Gew. von 7,843, und ist leichter schmelzbar als jenes. Hieraus ergibt sich, dafs die Beimengung von Kohlenstoff und Kiesel, wenn sie in geringem Verhältnifse vorhanden sind, das Eisen zum technischen Zwecke brauchbarer machen, da es hierdurch fester, härter und weniger abgenützt wird, jedoch durch einen gröfsern Gehalt, der nämlich über 1 Proc. geht, wird es wieder spröder, weniger dehn- und streckbar; die meisten Säuren lösen es, nachdem selbes auf Kosten des zugleich vorhandenen Wassers, der Säure selbst, oder auch der zugleich Einwirkung habenden Luft oxydirt wurde, auf.

Das Eisen dient gleichfalls zur Darstellung einer nicht unbeträchtlichen Anzahl sehr wirksamer Arzneymittel, besonders findet es auch in metallischem Zustande in Gestalt der Eisenfeile (*Limatura ferri*, *Limatura martis*) und des Eisenpulvers (*Pulvis ferri*, *Ferrum pulveratum*) medicinische Anwendung. Da letzteres zum innerlichen Gebrauche bestimmt ist, so mufs dazu das reinste weiche Stabeisen genommen, und um daraus Eisenfeile zu bereiten, mit einer reinen, d. h. nicht vorher zu einem andern Gebrauche verwendeten Feile, gefeilt, und in einem saubern trockenen Mörser, wo möglich auch an lufttrockenen Tagen, ohne lang damit herum zu zögern, noch weniger solches zu glühen und im Wasser abzulöschen, zum feinsten Pulver zerstossen werden; wobei auch noch zu beobachten ist, dafs der Arbeiter dasselbe nicht an feuchte Orte lege, oder sich sonst auf eine andere unerlaubte Weise das Stofsen erleichtere. Das ge-

gepulverte Eisen wird dann durch feine doppelte Leinwand oder Taffet gesiebt, und das erhaltene Eisenpulver in trockenen Flaschen, die wohl verstopft werden müssen, aufbewahrt.

Der Apotheker darf daher in keinem Falle gefeiltes Eisen von Handwerkern einkaufen, die gewöhnlich aufser dem Stabeisen, noch Stahl, Eisenlegirungen, oder mit Kupfer, Zinn und Messing gelöthetes Eisen bearbeiten; in welch letzterm Falle auch das Reinigen mit einem Magnet nicht den gewünschten Erfolg hervorbringt, da auch legirtes Eisen vom Magnete angezogen wird.

§. 492. Das alkoholisirte Eisen mufs nicht nur äufserst fein, sondern auch vollkommen metallischglänzend, schwarzbläulicht, nicht zusammengebacken, keineswegs matt oder ganz schwarz seyn, indem es sonst zum Theil durch Einflufs der Luft, des Wassers oder des Feuers in den oxydulirten Zustand übergegangen ist; eben so wenig darf es röthlicht seyn, da es alsdann schon rostig seyn würde; mit Ammoniak digerirt, darf die Eisenfeile demselben keine blaue Farbe mittheilen, indem sonst Kupfer oder Messing vorhanden wäre; in Salpetersäure mufs es gänzlich auflöslich seyn; ein Rückstand deutet auf unreines, kohlenstoffhältiges Eisen.

Die mit etwas Ueberschufs an Säure versehene Auflösung darf mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag geben, auch soll sich hierbei nur reines Hydrogengas (S. 336) entwickeln. Das Eisenpulver wird auch fabriksmäfsig erzeugt, und kömmt dann im Handel vor, bei dessen Einkauf sonach auf die oben angegebenen Eigenschaften Rücksicht genommen, und wie erwähnt, durchaus kein glanzloses, schwarzes oder röthlichtes, zusammengebackenes Eisenpulver eingekauft, und die Reaction auf Kupfer u. s. w. nie unterlassen, endlich auch darauf gesehen werden mufs, ob selbes nicht Stahlpulver sey, das in Salpetersäure aufgelöst, Kohle zurücklässt.

Eisen und Sauerstoff.

§. 493. Beide Stoffe verbinden sich in 2 Verhältnissen, nämlich zu einem Oxydul und Oxyd.

Das Eisenoxydul, Eisenprotoxyd, Eisenmohr, schwarzes Eisenoxyd (*Aethiops martialis*, *Oxydulum ferri nigrum*, *Protoxydum ferri*, *Ferrum oxydulatum nigrum*, *Oxydum ferrosum*) genannt, ward von *Lemery* 1735 als Arzneymittel eingeführt und dadurch bereitet, dafs er Eisenfeile mit Wasser übergofs, und Alles längere Zeit unter öfterm Umrühren stehen liefs, bis es in ein schwarzes Pulver verwandelt wurde, welches aber kein reines Oxydul ist, sondern Oxyd — besonders wenn man, um die Operation abzukürzen, dem Wasser etwas Salpetersäure zusetzte — und Metall beigemengt enthält; *Majault* und Prof. v. *Jacquin* lehrten es durch Glühen des Eisenoxydes mit Olivenöhl und *Vauquelin* durch Glühen von 1 Theil Eisenoxyd mit 2 Theilen Eisenfeile, in einem bedeckten Tiegel durch 2 Stunden bereiten, welches Verhältnifs aber von *Bucholz* auf 39 Theile des erstern und 13½ Theile des letztern abgeändert wurde; das genaueste Verhältnifs ist aber 100 Theile Oxyd mit 34½ Theilen Metall. Sonst erhält man Eisenoxydul durch Leiten von Wasserstoffgas über erhitztes Eisenoxyd, wobei jedoch auch eine theilweise Reduction zu Metall erfolgt, wenn man Wasserdämpfe über glühende Eisenfeile (S. 336) leitet, wodurch noch das von Oxyd freyeste Eisenoxydul erhalten wird, ferner wenn Eisenoxydulsalze durch Alkalien zersetzt, und das ausgeschiedene Hydrat für sich, besser aber mit Fett angemacht glüht, endlich wenn man Salze, die aus besagtem Oxydul und einer vegetabilischen Säure bestehen, einer Glühhitze aussetzt. Nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe wird solches folgendermassen dargestellt: „Eine beliebige „Menge des künstlich bereiteten schwefelsauern Eisen„oxyduls wird mit einer hinreichenden Menge destil„lirtem Wasser aufgelöst, und der Flüfsigkeit so lange

„aufgelöstes kohlensaures Kali zugesetzt, als noch ein „Niederschlag erfolgt, welcher gut ausgesüfst, getrock„net, mit Leinöhl zu einem dicken Breye angemacht, „bis zur gänzlichen Verbrennung des Leinöhls geglüht, „und darauf das zurückbleibende schwarze Pulver auf„bewahrt wird."

Hierbei ist zu bemerken:

a) Das gefällte kohlensaure Eisen mufs sorgfältig von allen salzigen Theilen ausgewaschen werden, weil dadurch das Präparat nicht nur unrein, sondern auch unansehnlich gemacht wird.

b) Das Glühen des Breyes unternimmt man am besten in einem festen irdenen Tiegel, den man mit einem passenden Deckel versieht, diesen wohl verklebt, und nur eine Oeffnung zur Entweichung des Gases läfst; reiner verfährt man, wenn man die besagte Masse in ein Medicinglas bringt, dieses in einen Tiegel stellt, mit Sand umschüttet, die Mündung nur lose mit einem Kreidestöpsel versieht und dann glüht.

c) Das Glühen des kohlensauern Eisenoxyds mufs mit gehöriger Vorsicht geschehen, um es einerseits nicht zu viel, andererseits nicht zu wenig zu glühen. Im letztern Falle würde das Oehl nicht gänzlich zerstört, und noch Kohle vorhanden, im erstern aber leicht wieder das Eisen höher oxydirt und röthlicht seyn. Der rechte Punct, diese Operation zu unterbrechen, ist der, wenn bei aufgehobenem Deckel aus dem Inhalte im Tiegel sich kein Rauch und keine Flamme mehr entwickeln, worauf man das Oxydul, nachdem man es in dem bedeckten Tiegel erst abkühlen liefs, die obere minder schwarze, oxydhältige Schichte entfernt, alsdann in ein erwärmtes und wohl zu verschliefsendes Gefäfs bringt.

d) Ist das Präparat wegen zu langem Glühen roth geworden, so mufs man dasselbe nochmals mit Oehl zu einem dicken Brey anmachen, und wie oben angegeben, abermals erhitzen.

e) Die Aufbewahrung desselben mufs in trockenen, vor dem Zutritt der atmosphärischen Luft bedeckten Gefäfsen geschehen, damit es nicht in rothes Oxyd übergehe.

§. 494. Wenn der Auflösung des schwefelsauern Eisenoxyduls kohlensaures Kali zugesetzt wird, so verbindet sich die Schwefelsäure mit dem Kali zu Dupplicatsalz, und die Kohlensäure mit dem Eisenoxydul,

welche Verbindung zu Boden fällt, ein grünlicht-weifses Pulver darstellt, das aber während des Auswaschens und Trocknens roth wird, und sich in basisch kohlensaures Eisenoxydhydrat, bei längerm Verweilen an der Luft aber blofs in ein Oxydhydrat verwandelt. Beim Glühen desselben mit Leinöhl wird das Oehl zersetzt und das Oxyd durch den Wasser- und Kohlenstoff des letztern in Oxydul verwandelt, während die noch vorhandene Kohlensäure in Kohlenoxydgas übergegangen und entwichen ist; jedoch wird das Oxydul immer etwas feinzertheilte Kohle, und Falls das Glühen nicht lange genug fortgesetzt wurde, auch mehr oder weniger Eisenoxyd beigemengt haben. Die meisten Pharmacopöen lassen dieses Präparat auf ähnliche Weise, nämlich nur mit dem Unterschiede bereiten, dafs sie die Darstellung des Eisenoxydhydrats nicht insbesondere hierbei, oder kohlensaures Natron zur Zersetzung des Eisenvitriols angeben, was in so ferne zweckmäfsiger, als es frey von Kieselerde ist; die Pariser Pharmacopöe läfst essigsaures Eisenoxydul glühen; sonst wird auch noch angegeben, Eisenfeile zu glühen, mit wenig Wasser zu besprengen und so lange mit dieser Operation fortzufahren, bis alles Metall in ein schwarzes Pulver umgewandelt worden ist, oder nach andern Angaben soll es nach dem *Majault*'schen Verfahren dargestellt werden, und Prof. *Buchner* hat die von *Guibourt* neuerdings in Anwendung gebrachte *Lemery*'sche Methode folgendermassen abgeändert, nämlich: Einige Pfund — mit geringen Quantitäten gelingt die Operation nicht so gut — Eisenfeile werden in einer Porzellänschale mit öfter erneuertem Wasser so lange gerieben, bis sie ganz rein sind; selbe kommen in ein Zuckerglas, und man gieſst so viel Wasser auf, dafs solches 2 — 3 Zoll hoch darüber steht, und überläfst selbe unter fleifsigem Umrühren und Ersetzen des verdunsteten Wassers leicht bedeckt, ungefähr 3 Monate der gegenseitigen Berührung, wodurch sie in ein schwarzes Pulver verwandelt werden, das durch

Schlämmen von dem unverändert gebliebenen Metall befreyt, das Wasser dann ab-, und mit Weingeist übergossen wird, um das Präparat auszuwaschen, welches auf ein Filtrum gesammelt, in Papier eingeschlagen wird, das man dann an einem warmen Orte schnell trocknen läfst; durch das Auswaschen und resp. Entfernen des Wassers mit Weingeist wird das sonst gewöhnlich statt findende Rosten des Oxyduls verhindert, (siehe *Buchners* Repertorium 28. Band S. 382, ferner 29. Band S. 387, dann *Geigers* Magazin 34. Band S. 138, an welch letzterm Orte auch angeführt ist, dafs man bis jetzt kein ganz oxydfreyes Eisenoxydul darstellen konnte).

Das Eisenoxydul bildet, wie es auf die besagte Weise bereitet wurde, ein schwarzes, wenig glänzendes Pulver dar, das vom Magnete angezogen wird, ohne Geruch und Geschmack ist, sich an feuchter Atmosphäre höher oxydirt, in Rost verwandelt, und im Wasser nicht aufgenommen wird, aber mit selbem aus Salzen gefällt, ein weifses Hydrat liefert, in höherer Temperatur sich streng flüfsig zeigt, und mit Säuren Salze liefert.

Die Reinheit dieses Präparates gibt sich aus der bezeichneten Farbe, der vollständigen Auflösung in Salzsäure, und dafs die im Ueberschufs mit Ammoniak versetzte Auflösung kein fremdes Metall enthalte, zu erkennen; fehlerhaft ist es sonach, wenn dessen Farbe mehr ins Rothe zieht, mit Salzsäure behandelt ein Gas, und eine im Verhältnifs beträchtliche Menge kohligen Rückstandes hinterläfst, endlich wenn in der Auflösung nicht allein durch Schwefelwasserstoff andere Metalle, sondern auch durch salzsauern Baryt, schwefelsaures Kali angezeigt werden. War es fast reines Oxydul, so ist die frisch bereitete salzsaure Auflösung desselben sehr blafsgrün, ist sie dunkler, so enthält sie, und zwar um so mehr Oxyd, je mehr dessen Farbe ins Braune sich neigt.

§. 495. Das Eisenoxyd, auch zusammenziehender Eisensafran, rothes Eisenoxyd, oder Eisenperoxyd (*Oxydum ferri*, *Ferrum oxydatum*

rubrum, *Peroxydum ferri*, *Crocus martis adstringens*) genannt, war schon *Geber* und *Basilius Valentinus* bekannt; *Kunkel* bereitete es durch anhaltendes Glühen des Eisens an der Luft, wornach von mehreren Chemikern Vorschriften zu dessen Darstellung gegeben wurden; in der Natur kömmt es als Rotheisenstein, (1 Thl. S. 172) Eisenglanz, als Braun- und Gelbeisenstein, dann als Bestandtheil vieler Mineralien vor; durch die Kunst kann es auf sehr verschiedene Weise dargestellt werden, als wie bereits gesagt, durch anhaltendes Glühen des Eisens oder auch des Eisenoxyduls unter Luftzutritt, bis nämlich dieselben dunkelroth geworden sind, ferner durch Verpuffen der Eisenfeile mit Salpeter*) und Auslaugen des Kali's, ferner, wenn man Eisensalze, deren Säuren flüchtig oder in der Hitze zersetzbar sind, besonders aber salpetersaures Eisen erhitzt, endlich wenn man Eisensalze durch reine oder kohlensaure Alkalien zersetzt, und den entstandenen Niederschlag ausglüht; zu diesem Zwecke verfährt man ganz, wie beim Eisenoxydul nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe angegeben worden, nur wird der Präcipitat, ohne ihn mit Oehl anzumachen, geglüht, wornach dessen Bildung darauf beruht, dafs der Niederschlag, je nachdem er Eisenoxydhydrat oder ein basisches Salz ist, in der Hitze sein Wasser und seine Kohlensäure fahren läfst, wornach Eisenoxyd zurückbleibt. Die preufsische Pharmacopöe läfst 12 Theile Eisenvitriol und 1 Theil Salpeter glühen, bis kein Gas sich mehr entwickelt, den Rückstand dann mit destillirtem

*) Hatte man 1 Theil der ausgewaschenen Schlacken von der Bereitung des sogenannten eisenhältigen Spiefsglanzes mit 3 Theilen Salpeter verpufft, und die Masse ausgelaugt, so erhielt man als Rückstand den *Crocus martis aperitivi antimoniatus Stahlii*, der auch antimonoxydhältig seyn kann (S. 570). — Nach der sardinischen, würtembergischen und andern Pharmacopöen ist auch ein *Crocus martis sulfuratus* officinell, der durch Glühen von Eisenfeile und Schwefel bis zur Röthe erhalten wird, aber gleichfalls unreines Eisenoxyd ist.

Wasser auskochen und trocknen; nach mehreren Pharmacopöen wird Eisenvitriol ohne allen Zusatz calcinirt, und der gut ausgewaschene Rückstand aufbewahrt, jedoch ist solcher selten frey von Rückhalt an Schwefelsäure, was auch von dem *Colcothar vitrioli*, *Caput mortuum vitrioli*, *Terra vitrioli dulcis* gilt, der bei Darstellung des Nordhäuser Vitriolöhles (1. Band S. 125) erhalten wird, und der selbst kupfer- und zinkhältig ist. — Das natürliche Eisenoxyd mufs vor der pharmaceutischen Anwendung fein gepulvert, geschlämmt, dann nach dem Trocknen durchgeglüht werden.

Das Eisenoxyd, wie es durch die Kunst dargestellt wird, erscheint als braunrothes Pulver, in der Natur kömmt es jedoch als Eisenglanz crystallisirt, als Rotheisenstein in derben Massen, und nach Beschaffenheit, von verschiedener Farbe vor; es ist übrigens geschmacklos, luftbeständig, wird vom Magnete nicht mehr angezogen, ist im Wasser unlöslich; durch Erhitzen wird es dunkler, oft ganz schwarz, und verliert in der Weifsglühhitze einen Theil seines Sauerstoffes, durch Hydrogengas und andere Stoffe wird es reducirt, und mit Säuren liefert es, obgleich es im geglühten Zustande von selbem nur schwer aufgenommen wird, Salze, die sich wesentlich von den Oxydulsalzen unterscheiden.

Unrein ist dasselbe, wenn bei der Auflösung in erwärmter Salzsäure ein sandiger Rückstand bleibt, und in dieselbe ein blanker Eisenstab gestellt, dieser mit einer Kupferhaut überzogen wird, endlich wenn nebst dem Oxyde noch andere Salze in der Auflösung enthalten, die durch salzsauern Baryt etc. zu erkennen sind.

Unter dem Namen *Crocus martis aperitivus*, eröffnender Eisensafran ist ein in frühern und auch neuern Zeiten wichtiges Arzneymittel angewendet worden, das vom Eisenoxyd wesentlich verschieden ist, obwohl es nach der Behauptung einiger Chemiker mit diesem einerley und unter demselben Namen, nämlich als *Ferrum oxydatum fuscum*, braunrothes Eisenoxyd begriffen wird. Wird daher, wie S. 771 angegeben, Eisenvitriol durch kohlensaures Kali zersetzt, so erfolgt ein Niederschlag, der Anfangs kohlensaures Eisenoxydul, später basisch kohlensaures

Eisenoxydhydrat ist, jedoch durch langes Verweilen in feuchtem Zustande in mäfsig warmer Atmosphäre nach und nach seine Kohlensäure ganz fahren läfst; allein selbst dann ist er noch vom Eisenoxyd unterschieden, denn selbes enthält noch Hydratwasser, wodurch es leichter in Säuren auflöslich ist, und sonach auch anders wirken mufs, als jenes; der Name (*Sub-*) *Carbonas ferri* oder *Ferrum carbonicum* gebührt diesem sonach in soferne, wenn bei dessen Darstellung die gänzliche Entweichung der Kohlensäure verhindert wurde, wovon später noch ein Mehreres vorkommen wird; demnach hier das Eisenoxydhydrat (*Hydratum oxydi ferri*, *Hydras ferricus*, *Oxydum ferricum cum Hydrate ferrico*) nicht übergangen werden darf. Selbes — rein aus dem salzsauern Eisenoxyd mit Aetzkali ohne ein Uebermafs oder zu wenig von selbem zuzusetzen, gefällt, dann ausgewaschen — bildet ein dunkelbraunes, nur wenig glänzendes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, ist im Wasser nicht, in Säuren aber wie gesagt, leichter löslich, als das Oxyd, in der Hitze verliert es das Wasser ganz, und geht in letzteres über.

Eisenoxyd und Eisenoxydul bilden sich zugleich bei mehreren chemischen Operationen, und gehen auch zusammen mit Säuren in Verbindung, wodurch Salze entstehen, die gewöhnlich dunkelgrün erscheinen; manche Chemiker glauben aber, es gebe eine zwischen den beiden vorbeschriebenen Oxyden innestehende Oxydationsstufe, von der man jedoch durch mehrere Versuche nachweisen kann, dafs sie aus beiden Oxyden bestehe; insbesondere bezieht sich dieses auf den Hammerschlag, auf den durch Wasser bereiteten Eisenmohr, und das der Luft ausgesetzt gewesene Oxydulhydrat (S. 772). In der Natur kömmt das Eisenoxydoxydul als Magneteisenstein in eisenschwarzen Octaedern in verschiedenen Abänderungen crystallisirt vor. Das künstliche Eisenoxyd-Oxydul kömmt mehr oder weniger dem Eisenmohr in seinen äufsern Eigenschaften nahe, wird auch vom Magnete angezogen, gibt ein schmutziggrünes Hydrat, geht aber durch Einflufs der Luft und in der Hitze in Eisenoxyd über.

§. 496. Eisen und Chlor verbinden sich in 2 Verhältnifsen, und bilden somit ein Eisenpro- und Perchlorid. Bringt man in verdünnte Salzsäure Eisen, bis nichts mehr aufgenommen wird, so erhält man unter Entwicklung von Hydrogengas eine hellgrüne Flüfsigkeit, die nach dem Abdampfen und Abkühlen

blafsgrüne rhomboidalische Crystalle absetzt, welche salzsaures Eisenoxydul, nach *Berzelius* aber Eisenchlorid mit Crystallwasser sind; dieses Salz hat einen herb metallischen Geschmack, ist in Wasser und Alkohol leicht auflöslich, und geht dann bald in Berührung der Atmosphäre unter Absetzung von Eisenoxydhydrat oder einer basischen Verbindung in salzsaures Eisenoxyd über, was schneller bei Zusatz von Salpetersäure oder flüfsigen Chlor und Erhitzung erfolgt; in einer Retorte der höhern Temperatur ausgesetzt, schmilzt es in seinem Crystallwasser, verliert solches, später geht etwas Salzsäure und Eisenchlorid über, und Eisenprochlorid bleibt zurück, welches sich erst später in farbenlosen, zarten, glänzenden Blättchen sublimirt, die aber durch Einflufs der Luft wieder in salzsaures Eisenoxydul übergehen; auch wenn man über, in einer Röhre erhitztes Eisen Salzsäuregas leitet, bildet sich unter Entwicklung von Hydrogengas diese Verbindung. Nach mehreren Pharmacopöen ist das salzsaure Eisenoxydul und resp. das Eisenprochlorid, unter dem Namen *Protochloruretum ferri*, *Chloruretum ferri Protohydrochloras ferri solidus*, *Murias ferri oxydulat.*, *Ferrum muriaticum oxydulatum* officinell, und wird wie oben beschrieben, durch Auflösen des Eisens in verdünnter Salzsäure mit Ueberschufs des erstern, alsogleichen Abdampfen der schnell filtrirten Flüfsigkeit bis zur Syrupsdicke und Crystallisation, oder noch befser zur Trockenheit gebracht, bereitet, das dann in gut zu verschliefsende Gefäfse aufbewahrt wird; nach der französischen und hessischen Pharmacopöe soll es sublimirt werden; nach vielen Angaben ist es zweifelhaft, was unter der Bezeichnung *Murias* oder *Chloretum ferri* verstanden werden soll, demnach es bald die nachfolgende, bald die erste, bald auch beide gemengt seyn können.

Die Solution des salzsauern Eisenoxyduls ist nach mehreren Pharmacopöen unter dem Namen *Liquor ferri muriatici oxydulati*, oder *Liquor ferri saliti* officinell,

welche nach der preufsischen Pharmacopöe durch Auflösen des besagten Salzes in 2 Theilen destillirtem Wasser, darauf folgendes Filtriren unter möglichster Abhaltung der Atmosphäre, und Aufbewahrung in kleinen möglichst davon vollen Gefäfsen geschehen kann, nach andern Angaben werden gleiche (*Pharm. hannov.*), $1\frac{1}{2}$ (*Pharm. Hassiae*), oder auch 8 Theile Wasser (*Pharm. batava*) vorgeschrieben.

Die Auflösung von 1 Theil dieses Salzes in 7 Theilen Weingeist ist nach der *Pharm. borrusica* unter dem Namen *Tinctura ferri muriatici oxydulati*, *Tinctura ferri saliti* officinell, welche nach der *Pharm. fennica* und *suecica* aus 1 Theil Salz und 6 Theilen Weingeist besteht; nach den meisten Pharmacopöen wird Eisen oder auch Eisenoxydul in verdünnter Salzsäure aufgelöset, die erhaltene Flüfsigkeit zur Trockenheit abgedampft, und das Salz mit der 6 bis 8 fachen Menge Weingeist digerirt, was jedoch, wie gesagt, wegen nicht genauer Angabe des Verfahrens kein gleichförmiges Präparat liefert.

§. 497. Das Eisenperchlorid, auch anderthalbfach Eisenchlorid, Eisenblumen, Eisen-Sublimat (*Perchloridum ferri*, *Sesquichloretum ferri*, *Flores vel Sublimatum ferri*) genannt, kann unmittelbar dargestellt werden, wenn man Chlorgas über erhitztes Eisen leitet; aufserdem wenn man Eisenoxyd in Salzsäure, oder das Metall in Königswasser auflöset, die Auflösung abdampft und einer Sublimation unterwirft, wobei gleichfalls Anfangs etwas Salzsäure mit salzsauerm Eisenoxyd gemengt, entweicht, worauf das Eisenchlorid verflüchtiget, und zuletzt eine basische Verbindung zurückbleibt; endlich durch Erhitzen des salzsauern Eisenoxyduls unter Luftzutritt, d. h. in einer offenen geräumigen Retorte, wo Chlor mit einem Theil Eisen sublimirt wird, Eisenoxydul aber zurückbleibt. Diese Verbindung bildet dunkelrothe, halbmetallisch glänzende Blättchen oder Tafeln, die pfauenschweifig angelaufen sind, einen sehr zusammenziehend eisen-

haften Geschmack besitzen, an der Luft Feuchtigkeit anziehen, zerfliefsen, und dann das sogenannte Eisenöhl (*Oleum martis*) darstellen, in Wasser, Weingeist und Aether sich auflösen, in höherer Temperatur flüchtig und sublimirbar sind, aber eine theilweise Zersetzung erleiden, demnach erst etwas Chlor entweicht, eine basische Verbindung zurück bleibt, und durch mehrere Stoffe zersetzt werden.

Zum pharmaceutischen Gebrauche wird das salzsaure Eisenoxyd, oder das wasserhältige Eisenchlorid (*Murias oxydi ferri*, *Ferrum oxydatum muriaticum*, *Ferrum muriaticum rubrum*) entweder durch Auflösen des Eisenoxydhydrates oder des basisch kohlensauern Eisenoxydes in Salzsäure mit Hülfe einer höhern Temperatur dargestellt, am gewöhnlichsten und leichtesten aber Eisen mit Königswasser behandelt, zu welchem Ende man das zu dessen Darstellung nöthige Verhältnifs an verdünnter Salz- und Salpetersäure in einen, im Sandbade befindlichen Kolben bringt, selbes erwärmt und so lange Eisenfeile einträgt, als noch welche aufgenommen wird; die so gesättigte Auflösung wird in einer Porzellänschale bei gelinder Wärme abgedampft, und entweder zur Crystallisation, oder da das Salz alsobald zerfliefst, zur Trockenheit gebracht, dann in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. Nach *Bucholz* und andern Angaben wird 1 Theil Eisenfeile in 6 Theilen Salzsäure von 1,140 spec. Gew. aufgelöset; der Auflösung setzt man noch 2 Theile Salzsäure zu, erwärmt sie bis nahe zum Sieden, und tropft nun in Abständen verdünnte Salpetersäure so lange ein, bis keine rothen Dämpfe sich mehr entwickeln, was aber sehr vorsichtig geschehen mufs, weil bei einem gröfsern Zusatz von Salpetersäure ein heftiges Aufschäumen statt findet, weswegen man diese Operation in einem geräumigen Kolben vornehmen, und eine Porzellänschale etc. bei der Hand haben mufs, um die etwa übersteigende Flüfsigkeit alsogleich auffangen zu kön-

nen; hat sich während dem Erhitzen etwas Eisenoxyd ausgeschieden, so setzt man nun zu dessen Auflösung verdünnte Salzsäure zu; die so erhaltene Flüfsigkeit wird nun bei sehr gelinder Wärme, damit nämlich keine Säure entweiche und sich Eisenoxyd ausscheide, in einem Porzellän- oder Glasgefäfse bis zu jenem Puncte abgedampft, wo eine Probe auf einen kalten Körper getropft, ganz erstarrt, wornach man unter beständigem Umrühren Alles erkalten läfst, die Masse nun schnell zerreibt, und wie gesagt, in wohlverwahrten Gefäfsen vorräthig hält.

Die Bildung dieses Präparats mittelst des Königswassers gründet sich darauf, dafs unter Ausscheidung von Salpetergas das Eisen vom Chlor im Verhältnifse des Doppelchlorides aufgenommen, und wie gesagt, nach Ansicht einiger Chemiker als solches auch im Wasser gelöst bleibt, sonst aber vermög partieller Wasserzersetzung in salzsaures Eisenoxyd übergeht; nach der letzt beschriebenen Methode wird Eisen von der Hydrochlorsäure zuerst gröfstentheils als Oxydulsalz aufgenommen, das durch die zugesetzte Salpeter- und die hierzu noch nöthige Menge Salzsäure in salzsaures Eisenoxyd übergeht, welches in der Kälte dunkelbraunrothe, geschobene, tafelförmige oder 6seitige Prismen absetzt, sonst aber eine eben so gefärbte zerreibliche Salzmasse darstellt, die einen metallisch adstringirenden Geschmack besitzt, leicht aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, erhitzt Salzsäure und Wasser entwickelt, und wie vorhin angegeben, in Eisenperchlorid und in die basische Verbindung übergeht.

§. 498. Die Auflösung dieses Salzes wird gebraucht unter den Namen *Liquor ferri muriatici oxydati*, *Oleum martis*, *Liquor stypticus*, *Liquor muriatis ferri*, *Solutio styptica Loofii*, welche erhalten wird, wenn man das trockene Salz in gleichen Theilen destillirtem Wasser auflöset; nach mehreren Pharmacopöen wendet man jedoch 8 bis 9 Theile (*Pharm. bavarica*) Wasser zur Auflösung an, welche Auflösung rothbraun ist, im Ge-

schmack und chemischen Verhalten dem Salze gleich kömmt.

Die Auflösung des salzsauern Eisenoxydes im Weingeist ist gleichfalls nach mehreren Pharmacopöen unter den Namen *Tinctura ferri muriatici oxydati*, *Tinctura martis aperitiva*, *Solutio muriatis ferrici spirituosa* officinell, wozu 1 Theil des zerflossenen Salzes in 3, oder nach andern Angaben 1 Theil der trockenen Salzmasse in 4 Theilen Weingeist (von 0,850 spec. Gew.) aufgelöset, und die durch Absetzen klar gewordene Flüfsigkeit aufbewahrt wird. Selbe hat eine gelbe Farbe, einen stark zusammenziehenden Geschmack, und einen eigenen Geruch, wird durch Aussetzung am Lichte blässer, läfst sich mit Wasser unverändert mischen und als Ganzes verflüchtigen.

§. 499. Die Auflösung des salzsauern Eisenoxydes in Aether und Weingeist findet gleichfalls medicinische Anwendung, und zwar unter den Namen

Bestuscheff'sche Nerventinctur, eisenhältiger schmerzstillender Liquor, *Klaproth's* schmerzstillende Tropfen, eisenhältiger Schwefelätherweingeist *Lamotte's* Goldtropfen (*Tinctura nervino-tonica Bestuscheffii*, *Tinctura ferri muriatici aetherea*, *Liquor annodynus martialis Klaprothii*, *Spiritus sulfurico-aethereus martiatus*, *Spiritus aetheris ferratus*, *Guttae de Lamotte*, *Solutio muriatis ferrici aetherea*, *Tinctura nervina Halensis*, *Elixir aureum*).

Die Geschichte dieses Arzneymittels ist besonders merkwürdig; selbes wurde nämlich vom Grafen *Bestuscheff*, russisch-kaiserlichen Feldmarschall, der *Böttchers* hinterlassene Schriften studirte, entdeckt, bereitet, und unter dem Namen *Bestuscheff's* Nerventinctur verkauft; *Lemke*, Chemist bei benanntem Grafen, verliefs denselben, und verkaufte das ihm anvertraute Geheimnifs dem französischen Generalen *Lamotte*; dieser machte es als seine Erfindung bekannt, und hiefs es: *Lamotte's* Goldtropfen (*Elixir d'Or*), die um Gold, nämlich das Loth zu einem Louisd'or verkauft wurden. *Bestuscheff*

der mittlerweile bei der Kaiserinn *Katharina* in Ungnade gefallen war, theilte die Bereitungsart seiner Nerventropfen dem Hofrath *Model* mit, um diese Tropfen wieder an die Kaiserinn verkaufen zu können. Von *Model* ging das Geheimnifs durch Erbschaft auf *Winterberger* über, von dessen Witwe die Kaiserinn *Katharina* dasselbe um 3000 Rubel einlöste, und solches dann bekannt machte. — Nach der Originalvorschrift hatte man durch Zusammenbringen von Schwefelkies und der doppelten Quantität Quecksilberätzsublimat mittelst Sublimation Eisenchlorid dargestellt, den Sublimat zerfliefsen lassen, den Eisenliquor mit Franzbranntwein aufgelöst, und das Fluidum am Lichte gebleicht. *Klaproth*, *Bucholz*, *Dörfurt* und andere Chemiker vereinfachten die Bereitungsart dieses Arzneymittels, und wendeten Aether zur Auflösung des salzsauern Eisenoxydes an.

Die österreichische Pharmacopöe gibt zu dessen Darstellung nachfolgende Vorschrift: In einem Gemenge von 4 Theilen verdünnter Salz- und einem Theile ebenfalls verdünnter Salpetersäure wird bis zu deren Sättigung reine Eisenfeile aufgelöst, die Auflösung in einem Glas- oder Porzellängefäfse zur Trockenheit abgeraucht, das erhaltene Salz in einer gleichen Menge destillirtem Wasser aufgelöst, und 1 Theil dieser Solution mit 6 Theilen Schwefeläther übergossen, Alles einige Zeit geschüttelt, dann die ätherische von der unter derselben befindlichen wässerigen Flüfsigkeit abgesondert, jene mit 4 Theilen Alkohol von 0,830 spec. Gew. vermengt, in einer gut verschlossenen Flasche dem Sonnenlichte ausgesetzt, bis die Farbe der Flüfsigkeit gänzlich verschwunden ist, worauf selbe aufbewahrt wird.

Zu bemerken ist:

a) Die Auflösung des reinen Eisens in besagtem Gemisch wird, wie vorhin angegeben, vorgenommen, demnach auch für die Entweichung der sich entwickelnden Dämpfe Sorge getragen werden mufs.

b) Die Abdampfung des salzsauern Eisenoxydes mufs gleichfalls mit besonderer Sorgfalt vorgenommen, demnach nur sehr gelinde Wärme angewendet und dasselbe zuletzt beständig um-

gerührt werden, um die Zersetzung des salzsauern Eisenoxydes zu verhindern.

c) Es darf aber auch keine freye Salzsäure vorhanden seyn, die dann in das Präparat übergeht, demnach die Zusetzung derselben vorsichtig geschehen mufs, und zuletzt auch ganz unterbleiben kann, wenn sich auch etwas Eisenoxyd abscheidet.

d) Das Schütteln der salzsauern Eisenoxydlösung mit Aether, mufs in einer starken, mit der Flüfsigkeit nicht ganz voll angefüllten Flasche vorgenommen, und im Verlaufe einer Viertelstunde mehrmals wiederholt werden. Die obere dunkel goldgelbe Schichte wird von der untern am besten durch einen Scheidetrichter getrennt.

e) Die Entfärbung derselben unternehme man in starken, mit gut passenden Stöpseln versehenen Flaschen, die gleichfalls nicht mit der Flüfsigkeit voll, wegen statt findender Ausdehnung derselben durch die Wärme angefüllt, und an fest stehende Körper angebunden werden müssen, damit sie nicht durch den Wind u. dgl. umgeworfen oder weggeführt werden.

f) Die Aufbewahrung geschieht an einem dunkeln und kühlen Orte.

§. 500. Da das salzsaure Eisenoxyd vom Aether aufgenommen wird, so ist die Bildung dieses Präparates ganz leicht erklärlich; der zugesetzte Weingeist macht das Präparat mit Wasser und wässerigen Flüfsigkeiten mischbar; ohne diesen wird selbes auch unter dem Namen *Aether ferratus*, *Naphta vitrioli martialis* angewendet; durch die Einwirkung des Lichtes geht das Oxyd in den Zustand des Oxyduls über, während etwas Chloräther gebildet wird, demnach schreiben auch mehrere Pharmacopöen vor, sich dieses Präparat mittelst des salzsauern Eisenoxyduls zu bereiten; so die Dubliner, schwedische, hessische und sächsische; in sämmtlichen Dispensatorien weicht aber das Verhältnifs des flüfsig salzsauern Eisenoxydes zum Aether und Weingeist ab; so wird nach der preufsischen, bayerischen, hannover'schen und polnischen Pharmacopöe 1 Theil salzsaure Eisenoxydlösung mit 2 Theilen Aether, und die ätherische Lösung mit der doppelten Quanti-

tät Weingeist vermischt, auf gleiche Weise nach dem Dubliner, jedoch mit salzsaurer Eisenoxydullösung verfahren; das sächsische Apothekerbuch läfst aber 1 Theil des trockenen Eisenoxydulsalzes mit 9 Theilen Schwefeläther digeriren und die Flüfsigkeit aufbewahren.

Das auf die oben angegebene Weise bereitete Präparat bildet eine wasserhelle Flüfsigkeit, die einen dem Schwefeläthergeist zukommenden Geruch und gleichen, jedoch auch zusammenziehenden Geschmack besitzt, im Schatten nach und nach wieder gelb wird, sich mit Wasser mischen, und erhitzt gänzlich verflüchtigen läfst. In der unentfärbten Flüfsigkeit bringt Aetzkali einen gelben Niederschlag hervor, und Galläpfeltinctur färbt solche schwarz; die entfärbte wird durch letztere blofs bläulicht gefärbt, und ersteres bringt einen blaugrünlichten Niederschlag hervor.

Fehlerhaft ist selbes, wenn dessen Farbe dunkelbraun ist, einen Bodensatz, oder an die Wände der Gefäfse Eisenoxyd abgesetzt hat, sauer reagirt, ein in die Flüfsigkeit gestellter Eisenstab mit Kupfer beschlagen wird, endlich sich nicht ohne Rückstand verflüchtiget.

§. 501. Das salzsaure Eisenoxyd oder das Eisenperchlorid mit Salmiak gemengt, bildet die

Eisenhältigen Salmiakblumen, Eisensalmiak, eisenhältiges salzsaures Ammoniak, salzsaures Eisenoxyd-Ammoniak (*Flores salis ammoniaci martiales*, *Murias ferri ammoniacalis*, *Ammonium muriaticum ferruginosum seu martiatum*, *Murias ferro-ammoniacale*, *Ferrum ammoniatum*, *Sal ammoniacum martiale*, *Ens martis*, *Flores auri*).

Die Vorschrift zur Bereitung dieses von *Basilius Valentinus* zuerst eingeführten Präparats nach dem alten österreichischen Apothekerbuche war: Gleiche Theile Salmiak und Blutstein einer Sublimation zu unterwerfen; später wurden 2 Theile Blutstein gegen 1 Theil Salmiak zu nehmen vorgeschrieben. Das neueste

Verfahren, dieses Arzneymittel zu bereiten, besteht darin: „Eine Unze reine Eisenfeile in einer hinreichenden Mischung von 2 Theilen verdünnter Salzsäure und 1 Theil verdünnter Salpetersäure aufzulösen, die erhaltene Flüfsigkeit zur Trockenheit abzurauchen, die zurück bleibende trockene Masse mit 1 Pf. gepulvertem Salmiak zu vermengen, und selbe dann aus einem Glaskolben zu sublimiren, den erhaltenen Sublimat zu einem gleichartigen Pulver zu zerreiben, und selbes in einem gläsernen oder porzellänenen Gefäfse aufzubewahren." Zu bemerken ist:

a) In Hinsicht der Auflösung und des Abdampfens ist alles das, was bei den zwey letztern Präparaten angegeben wurde, auch hierbei zu beobachten;

b) das erhaltene trockene salzsaure Eisenoxyd mufs noch warm mit dem ebenfalls getrockneten Salmiak zusammen gerieben, und der Sublimation unterworfen werden, damit ersteres nicht Feuchtigkeit anziehe und zerfliefse.

c) Die Sublimation selbst unternehme man in einem oder auch mehreren kleinen Kolben, die man zur Hälfte mit obiger Mengung anfüllt, und so in ein Sandbad stellt, dafs der Sand aufserhalb etwas höher stehe, als inwendig die Masse. Man gebe dann geringes Feuer, damit sich der Inhalt des Kolbens gelinde erwärme, und damit die noch vorhandene Feuchtigkeit, wie auch die entwickelte Salzsäure verdampfen könne, worauf, wenn die Sublimation bei allmälig verstärktem Feuer beginnt, die Mündung des Kolbens mit einem vorher dazu eingerichteten Kreide- oder Thonstöpsel verschlossen wird. Die Hitze in diesem Zeitpuncte mufs stark genug seyn, daher bis zum Glühen der Capelle vermehrt werden, damit nicht zu viel salzsaures Eisenoxyd zurückbleibe oder zersetzt werde, wodurch dieses Präparat zu wenig eisenhältig würde.

d) Eben so mufs man dasselbe noch warm zu Pulver zerreiben und in genau schliefsende Gefäfse aufbewahren, damit selbes nicht Feuchtigkeit anziehe.

§. 502. Wie schon angegeben, wird das Eisen auf Kosten der Salpetersäure oxydirt und in der Salzsäure aufgelöst; dieses gebildete salzsaure Eisenoxyd geht unter Wasserausscheidung in Eisenperchlorid über, und wird

sammt dem vorhandenen Salmiak durch die Hitze verflüchtiget, ohne dafs aber beide eine eigentliche Verbindung eingehen, wie schon daraus zu entnehmen, dafs der Sublimat von verschiedener Beschaffenheit ist; die obersten Antheile sind nämlich nur blafsgelb, je niederer er sich ansetzt, desto dunkler, daher die letzten und untersten Anflüge ganz braunroth erscheinen; auch auf nassem Wege erfolgt keine Verbindung nach bestimmten stöchiometrischen Verhältnifsen; eine gemeinschaftliche Lösung von Salmiak und salzsauerm Eisenoxyd gibt nach dem Abdampfen zwar rubinrothe cubische Crystalle, die aber einen ungleichen Gehalt an salzsauerm Eisenoxyd besitzen; löset man sie neuerdings im Wasser auf, und bringt sie wieder zum Crystallisiren, so schiefst erst reiner, endlich eisenhältiger Salmiak an, und salzsaures Eisenoxyd bleibt aufgelöst. Um ein mehr gleichförmiges Präparat zu erhalten, wird nach mehreren Dispensatorien das zur Trockenheit abgedampfte, von einer Unze hierzu verwendeten Eisen erhaltene Salz mit 12, oder nach andern Angaben mit 15 Theilen Salmiak in 30 — 40 Theilen Wasser aufgelöst, und die klar gewordene Auflösung bis zur Trockenheit abgedampft; hierdurch wird zwar bezweckt, dafs eine bestimmte Menge Salmiak das ganze zugesetzte Quantum salzsaures Eisenoxyd enthält, allein das Product ist wieder darin verschieden, dafs, wenn das Abdampfen nicht sehr vorsichtig, und zuletzt unter beständigem Umrühren geschah, selbes basisch salzsaures Eisenoxyd, wie auch freye Salzsäure beigemengt enthalten kann. Um sonach die Salzmasse nicht zu lange einer höhern Temperatur aussetzen zu müssen, wird die Eisensolution nach der jetzigen Vorschrift für sich bei gelinder Wärme abgedunstet, dann erst der Salmiak zugemengt und der Sublimation unterworfen, und das Product dann, um es gleichförmiger zu machen, wie gesagt, zusammengerieben. Nach der russischen Pharmacopöe wird selbes einer zweyten Sublimation unterworfen, nach der preufsi-

schen $1\frac{2}{3}$ Unze der S. 778 besagten salzsauern Eisenoxydauflösung mit 8 Unzen Salmiak in einer hinreichenden Menge destillirtem Wasser aufgelöst, die Auflösung filtrirt, und zum Crystallisiren gebracht, womit so lange fortgefahren wird, als sich noch deutliche Crystalle absondern, die man dann in einem wohl verschlossenen Gefäfse aufbewahrt; der Eisensalzgehalt dieser Crystalle *) beträgt aber nur bei 2 Proc., das wie vorhin erwähnt, gleichsam gleichzeitig mechanisch sich mitcrystallisirte. Sehr abweichend ist das Verfahren vieler Pharmacopöen, um das in Rede stehende Präparat darzustellen; so wird nach der *Pharm. danica et lippiacum* u. a. m. Eisen in Salzsäure aufgelöst, die Auflösung abgedampft, das Salz mit 12 Theilen Salmiak vermengt und sublimirt, welchem Präparate dann auch Eisenprochlorid beigemengt seyn wird, so wie auch jenes nach der hannover'schen und sächsischen Pharmacopöe durch Auflösen des Eisens in Salzsäure, Abdampfen, Mengen des erhaltenen Salzes mit 16 Theilen Salmiak, neues Auflösen und Verdunsten zur Trockenheit mehr oder weniger salzsaures Eisenoxydul enthalten wird; auf gleiche Weise läfst die *Phar. Hassiae* verfahren; nur gibt sie 7 Theile, die *Phar. fennica* und *suecica* aber 6 Theile von Salmiak an. Nach der Dubliner und Edinburger Pharmacopöe werden gleiche Theile Eisenoxyd und Salmiak, nach der Londoner und würtemberger Pharmacopöe aber letzterer mit eben so viel basisch kohlensauerm Eisenoxyd einer Sublimation unterworfen, während welcher eine theilweise Zerlegung des Salmiaks, Entwicklung von Ammoniak,

*) Ein Salz, das 5,125 Proc. Eisenchlorid besitzt, erhält man nach Prof. *Geiger* dadurch, dafs man 1 Theil trockenes salzsaures Eisenoxyd und 3 Theile Salmiak in 6 Theilen heifsem Wasser auflöset, in einem hohen cylindrischen Gefäfse bis zum Kochen erhitzt, dann $\frac{1}{3}$ hiervon verdunstet, und langsam erkalten läfst, der rückständigen Flüfsigkeit noch etwas Salmiak zusetzt, und wie vorerwähnt, verfährt.

Stickstoff und Wasser, dann Bildung von einfach und $1\frac{1}{2}$fach Eisenchlorid, welches sich mit dem übrigen Salmiak verflüchtiget, statt findet.

§. 503. Das auf die vorgeschriebene Weise, nämlich durch Zusammenreiben des strahligen, verschieden gefärbten Sublimats, erhaltene Präparat bildet ein orangegelbes crystallinisches Pulver, das — ganz trocken — geruchlos ist, aber durch Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft safranartig riecht, einen scharf stechenden eisenhaften Geschmack besitzt, dem Lichte ausgesetzt, etwas blässer wird; sich in 3 Theilen kaltem und gleichen Theilen heifsem Wasser auflöset, in höherer Temperatur sich verflüchtiget, jedoch immer etwas basisches Salz zurückläfst; durch alle Stoffe, die auf die Eisensalze wirken, wird es zersetzt, demnach es, besonders nicht mit gerbestoff- oder gallussäurehältigen Substanzen zusammengebracht werden soll.

Tadelhaft ist dasselbe, wenn es feucht ist, sich im Wasser nicht vollständig auflöset, freye Säure enthält, welche man entdeckt, wenn solches erwärmt mit zugetropftem flüfsigem Ammoniak weifse Dämpfe bildet.

Digerirt man 1 Theil dieses Salzes mit 4 (oder nach einigen Angaben mit 5 Theilen) rectificirtem Weingeist, so löset dieser vorzugsweise das salzsaure Eisenoxyd (Eisenchlorid), und im Verhältnifs seines Wassergehaltes, auch Salmiak auf und man erhält eine Flüfsigkeit, die früher unter dem Namen eröffnende oder Paracelsische Eisentinctur (*Tinctura ferri ammoniati*, *Tinctura martis aperitiva Mynsichti*, *Aroph. Paracelsi*) bekannt war, eine rothgelbe Farbe, scharf zusammenziehenden Geschmack und eigenthümlichen Geruch besitzt, sich mit Wasser vermischen läfst, durch Alter ätherisch wird, etwas Eisenoxyd fallen läfst, dann blässer und von milderm Geschmacke erscheint.

Eisen und Jod.

§. 504. Von beiden Stoffen gibt es 2 Verbindungen, die

jenen des Chlors entsprechen, worunter vorzüglich die mit dem geringern Verhältnisse an Jod medicinische Anwendung gefunden hat; selbe oder das Eisenjodür, Eisenprojodid, einfach Jodeisen (*Ferrum projodatum*), im wasserhältigen Zustande auch hydrojodsaures Eisenoxydul genannt, kann durch unmittelbares Zusammenbringen der benannten Stoffe im gehörigen Verhältnisse gebildet werden, was mit grofser Wärmeentwicklung vor sich geht, zweckmässig wird es, zu obigem Gebrauche dadurch dargestellt, dafs man in einer Porzellänschale 1 Theil ganz reine Eisenfeile mit 4 — 6 Theilen destillirtem Wasser übergiefst, erwärmt und nun unter häufigem Umrühren nach und nach 2 Theile Jod zusetzt, Alles noch so lange erhitzt, bis die Farbe des Jods ganz verschwunden, und die Flüfsigkeit wasserklar geworden ist, sonach ein in die Solution getauchtes Papier nicht mehr gebräunt wird, während welchem nach *Berzelius* eine unmittelbare Verbindung, nach der gewöhnlichen Ansicht aber eine partielle Wasserzersetzung und Bildung von hydrojodsaurem Eisenoxydul erfolgt, das durch vorsichtiges Abdampfen, zuletzt unter beständigem Umrühren zum Crystallisiren, oder zur Trockenheit gebracht wird; die Crystalle sind sehr blafsgrün, und verhalten sich fast dem salzsauern Eisenoxydul (S. 776) gleich. Das Salz, $\frac{1}{4}$ Unze in 2 Pf. Wasser oder 1 Pf. Wein, oder auch in 4 Unzen Weingeist gelöset (als Tinctur), wird als Arzneymittel, so wie auch in Form einer Salbe, $1\frac{1}{2}$ Drachme Salz mit 1 Unze Schweinfett gemengt, dann in Zeltchenform (1 Drachme besagtes Salz, 4 Drachmen Safran, 8 Unzen Zucker mit der nöthigen Menge Traganthschleim 240 Stück angefertiget) angewendet (*Buchners* Repertorium 38. Band S. 451).

§. 505. Die 2. Verbindung kann zwar gleichfalls durch unmittelbares Zusammenbringen, wie auch erhalten werden, wenn man die einfache Verbindung in aufgelöstem Zustande mit halb so viel Jod, als sie bereits ent-

hält, digerirt, und die gelbrothe Flüfsigkeit entweder als solche verwendet, oder bei sehr gelinder Wärme zur Trockenheit abdampft; oder man kann frisch gefälltes Eisenoxydhydrat in flüfsiger Hydrojodsäure (S. 422) auflösen, wodurch man eine der vorigen gleiche Flüfsigkeit erhält, die auf die beschriebene Weise behandelt, ganz sich so wie das salzsaure Eisenoxyd, und respective Eisenperchlorid verhält; wird jedoch die gelbrothe Salzmasse stärker erhitzt, so entweicht Jod, und die einfache Jodverbindung bleibt zurück.

Die Verbindungen des Eisens mit Brom und Phosphor haben bisher keine pharmaceutische Anwendung gefunden.

Eisen und Schwefel.

§. 506. *Berzelius* und *Arfwedson* unterscheiden 5 Verbindungen beider Stoffe, deren erste $\frac{1}{4}$ Verhältnifs Schwefel enthält und mittelst Zerlegung des basisch schwefelsauern Eisenoxyduls durch Wasserstoffgas in der Hitze unter Bildung von schwefliger Säure in Gestalt eines schwarzgrauen, etwas metallisch glänzenden Pulvers entsteht. Die zweyte Verbindung enthält $\frac{1}{2}$ Atom Schwefel, und wird gebildet, wenn man über erhitztes schwefelsaures Eisenoxydul Hydrogengas leitet, wo unter Entwicklung von Wasser und schwefliger Säure diese Verbindung als ein grauschwarzes Pulver zurückbleibt, welch beide jedoch auch für Gemenge von nachfolgender Verbindung und feinzertheiltem Eisen gehalten werden.

Die dritte Verbindung oder das einfache Schwefeleisen, auch Eisenprosulfurid (*Sulfuretum ferri*, *Ferrum sulfuratum*) genannt, kömmt in der Natur, mit doppelt Schwefeleisen gemengt, im Magnet- und Leberkies vor, und kann durch die Kunst durch unmittelbares Zusammenbringen der Bestandtheile, besonders wenn man erhitztes Eisen in Schwefeldampf bringt, wo die Verbindung unter Feuererscheinung er-

folgt, wie auch wenn man Eisenoxydulsalze durch hydrothionsaure Alkalien zerlegt, erhalten werden. Um es zum pharmaceutisch-chemischen Gebrauche darzustellen, nämlich um hieraus Schwefelwasserstoff (S. 477) zu entwickeln, mengt man 100 Theile fein gepulvertes Eisen mit 60 Theile Schwefelblumen innig zusammen, bringt das Gemenge in einem gut bedeckten Tiegel oder Kolben schnell zum Glühen, während welchem die Verbindung meist unter Feuererscheinung erfolgt, wornach man, um die Einwirkung der Luft zu verhindern, die glühende Masse alsobald mit Kohlenpulver bestreut, und sie erkalten läfst; diese wird nun von selbem durch Abblasen etc. befreyt, gröblich gepulvert und in einem wohl zu verschliefsenden Gefäfse aufbewahrt. Auch kann man das Eisenpulver früher bis zum Glühen erhitzen, und die nöthige Menge Schwefel unter häufigem Umrühren eintragen und noch einige Zeit erhitzen; oder nach *Gahn* wird eine Eisenstange bis zum Weifsglühen erhitzt, dann über einer zum Theil mit Wasser gefüllten Schale, mit Schwefel bestrichen, während welchem Schwefeleisen gebildet wird, in glühenden Tropfen abfliefst und im Wasser sich abkühlt, von wo es gesammelt, getrocknet und aufbewahrt wird. Das auf diesen verschiedenen Wegen bereitete Schwefeleisen ist aber nicht chemisch rein, sondern hat nach Umständen Eisen, Schwefel- oder das Doppelsulfurid beigemengt, weswegen man solches, um es reiner zu haben, in einem verschlossenen Gefäfse noch so lange, aber nie bis zum Schmelzen erhitzt, bis die Verbindung durchaus gleichförmig geworden, und der überflüfsige Schwefel entwichen, was aber zum pharmaceutischen Gebrauche meist entbehrlich ist, da das Schwefeleisen nur mittelbar verwendet wird.

Dasselbe bildet, wie es durch Zusammenschmelzen erhalten wurde, eine schwarzgraue, oder Falls es rein von aller Beimengung ist, gelbgraue, spröde, leicht zu pulvernde Masse, die vom Magnete angezogen wird, an trockener Luft ganz unverändert bleibt, in

feuchter Atmosphäre aber, und besonders mit Wasser besprengt, in schwefelsaures Eisenoxydul übergeht, in der Rothglühhitze schmilzt, aber nur unter Einfluss der Atmosphäre auf vorbesagte Weise verändert wird; verdünnte Schwefel- und Salzsäure zersetzen die Verbindung und scheiden unter partieller Wasserzersetzung (S. 477) Schwefelwasserstoffgas aus, während schwefel- oder salzsaures Eisenoxydul zurückbleibt.

Die Reinheit dieser Verbindung ergibt sich daraus, dass das dadurch entwickelte Gas gänzlich von Aetzkalilauge absorbirt wird, da es sonst wegen vorhanden gewesenen beigemengtem Eisen, reines Hydrogengas beigemengt enthielte.

Die vierte Verbindung wird erhalten, wenn man Eisenoxyd oder dessen Hydrat bis etwa + 75° R. erhitzt und Schwefel-Wasserstoff darüber leitet (stärker erhitzt bildet sich die 5. Verbindung), bis keine Wassertropfen mehr zum Vorschein kommen, wornach man die zurückbleibende Masse aufser Luftzutritt schnell trocknet; oder wenn man aufgelöstes schwefelsaures Eisenoxyd durch doppelt hydrothionsaures Kali zerlegt. Diese ist graugelb, etwas glänzend, wird an feuchter Luft und durch Glühen zersetzt; mit Säuren behandelt, scheidet sich Hydrothiongas aus, und die 5. Verbindung bleibt zurück. — Selbe kömmt in der Natur als Schwefelkies gebildet vor, und entsteht, wenn man einfach Schwefeleisen mit der Hälfte seines Gewichtes Schwefel so lange gelinde erhitzt, bis der Ueberschufs an Schwefel verflüchtiget ist, wo dann ein dunkelgelbes, voluminöses, glänzendes Pulver zurückbleibt; der natürlich vorkommende Schwefelkies hat eine gold- oder messinggelbe Farbe, ist in Würfeln oder Octaedern crystallisirt, luftbeständig, gibt durch Erhitzen Schwefel (1. B. S. 121) ab, die Säuren haben in der Kälte hierauf keine Wirkung.

Eisen und Kohlenstoff.

§. 507. Beide Stoffe verbinden sich in mehreren Verhält-

nifsen; so enthält, wie gesagt, jedes Stabeisen etwas Kohlenstoff, mehr der Stahl, noch mehr das Roh- oder Gufseisen (1. B. S. 170), am meisten aber der Graphit, von welchem als pharmaceutische Waare im 1. Bande S. 173 die Rede war, demnach — da Stahl- und Gufseisen kein pharmaceutisches Interesse haben — ich nur bemerke, dafs beide aufser dem Kohlenstoff noch Kiesel, Mangan, Chrom etc. enthalten können, und dafs sich der Stahl durch eine weifsere Farbe, gröfsern Glanz, grofse Härte und Elasticität, Schmelzbarkeit und dadurch vom Eisen unterscheide, dafs er den Magnetismus schwerer annimmt, aber desto länger hält, ein specifisches Gewicht von 7,79 besitzt und in Säuren unter Rücklassung von Graphit und Kieselsäure löslich ist, wogegen das Gufseisen mehr grau, härter, spröder, specifisch leichter (7,25) ist, noch leichter schmilzt, und mit Säuren übergossen gleichfalls Kohleneisen zurück läfst, auch ein mit stinkendem Oehle (S. 336) verunreinigtes Hydrogengas entwickelt. — Von Gufseisen werden Tiegel, Kessel, Retorten etc. verfertigt.

Eisen und Blaustoff.

§. 508. *Berzelius* unterscheidet ein Eisenpro- und Percyanid. Ersteres, auch blausaures Eisenoxydul genannt, bildet sich, wenn man frisch gefälltes Pariserblau mit flüfsiger Hydrothionsäure in einer Flasche übergiefst, selbe gut verstopft, und Alles einige Zeit in gegenseitiger Berührung läfst, wornach sich kleine gelbe Crystalle absetzen, die aber an der Luft bald wieder blau werden; beständiger erhält man diese Verbindung, wenn besagtes Pariserblau mit flüfsigem Aetzammoniak digerirt, wo sich unter Ausscheidung von Eisenoxyd (mit unzersetztem Pariserblau gemengt) eisenblausaures Ammoniak bildet; wird nun dieses in verschlossenen Gefäfsen vorsichtig erhitzt, bis kein blausaures Ammoniak mehr entweicht, so bleibt das Eisencyanur als ein graugelbes Pulver zu-

rück, das in höherer Temperatur zerstört wird, und gekohltes Eisen zurück läfst; mit andern Cyaniden geht es Verbindungen ein. Zersetzt man reines schwefelsaures Eisenoxydul mit blausauerm Kali, so fällt ein grünweifses Pulver zu Boden, das aber weifs erscheint, wenn man der blausauern Kalilösung etwas Schwefelwassersoff zusetzt, um die Oxydation des Eisens zu verhindern; jenes Pulver ist nun auch blausaures Eisenoxydul oder Eisencyanur, das aber nach *Robiquet* etwas alkalihältig seyn soll.

Ein blausaures Eisenoxyd, oder ein Eisenpercyanid ist bis jetzt im isolirten Zustande nicht bekannt, denn bringt man zur Auflösung von Eisenoxydsalzen blausaures Kali, so entsteht alsogleich Pariserblau, indem etwas Blausäure frey und hierdurch ein Theil des Eisenoxydes in Oxydul reducirt wird; dasselbe erfolgt bei Berührung des Eisenoxydes mit wässeriger Blausäure.

Eisenblausäure*), auch Chyaziksäure oder saures blausaures Eisenoxydul (*Acidum siderocyanicum*, *Acidum ferro-hydrocyanicum*, *Ferrum oxydulatum hydrocyanicum acidul.*) genannt, kann man auf mehrere Weise darstellen; so z. B. wenn man einer concentrirten wässerig heifsen Auflösung des eisenblausauern Kali Weinsteinsäure in Weingeist aufgelöst zusetzt, wo Weinstein niederfällt, und die Eisenblausäure aufgelöst bleibt; oder man bereitet sich eisenblausauern Baryt, das man in hinlänglicher Menge Wasser auflöset, und mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure oder Cyaneisenbley im Wasser zertheilt, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt; die alkoholische Flüfsigkeit setzt durch freywilliges Verdunsten aufser Luftzutritt, die andere aber nur mit Hülfe der

*) Nach *Berzelius* besteht diese Verbindung aus ein Atom Cyaneisen, und zwey Atomen Cyanwasserstoff, ist also ein Doppelcyanur; siehe dessen Lehrbuch der Chemie 2. Theil Seite 761.

Luftpumpe mittelst Schwefelsäure concentrirt, die in Rede stehende Verbindung, und zwar in Gestalt kleiner, farbenloser, durchsichtiger Crystalle ab, die keinen Geruch, aber einen rein sauern, etwas zusammenziehenden, dem Cyanwasserstoff nicht ähnlichen Geschmack besitzt; sie ist im Wasser und Alkohol auflöslich, und wird in höherer Temperatur zersetzt; die Auflösung reagirt sauer, wird durch längeres Verweilen an der Luft — wo Pariserblau gefällt wird — dann durch Erhitzen verändert, in welch letzterm Falle flüfsige Blausäure entweicht, und blausaures Eisenoxydul zurück bleibt; mit Grundlagen geht die Eisenblausäure unmittelbar in Verbindung, die man eisenblausaure Salze nennt, die man aber in wasserfreyem Zustande als Doppelcyanide (Eisencyanmetalle) betrachtet.

Sämmtlich beschriebene drey Verbindungen finden keine unmittelbare pharmaceutische Anwendung, sie machen aber Bestandtheile anderer Präparate aus, und sind auch in theoretischer Hinsicht merkwürdig.

§. 509. Aus der Verbindung der Eisenblausäure mit Eisenoxyd, oder des blausauern Eisenoxydes mit blausauerm Eisenoxydul, oder des Eisenprocyanides und Eisenpercyanid entsteht das sogenannte Pariser- oder Berlinerblau, das demnach eisenblausaures Eisenoxyd, blausaures Eisenoxyd-Oxydul, Eisencyanur-Cyanid (*Syderocyanas ferri*, *Prussias oxydi et oxyduli ferri*, *Cyanureto-Cyanetum ferri*, *Ferrum hydro-cyanicum oxydo-oxydulatum*, *Ferrum borussicum*, *Coeruleum berolinense*) genannt wird. Dasselbe ward 1704 durch Zufall entdeckt; als nämlich *Diesbach*, ein Farben-Fabrikant zu Berlin, zur Fällung eines Cochenill-Lakes aus einer Auflösung von Cochenille, Alaun und Eisen ein Kali nahm, über welches *Dippel* thierisches Oehl rectificirte, erhielt er statt eines rothen, einen blauen Niederschlag. *Dippel*, welchem *Diesbach* diese ganz unerwartete, höchst auffallende Erscheinung mittheilte, kam bald auf den Grund

des veränderten Erfolges, und bereitete absichtlich diesen blauen Niederschlag, den er dann als Berlinerblau, Preufsischblau — ohne jedoch das Verfahren hierbei anzugeben — erzeugte, und als Farbmaterial verkaufte. 1729 gelang es *Woodward*, die Darstellung desselben zu erforschen, welche er auch bekannt machte; worauf mehrere Chemiker, als *Maquer*, *Scheele*, *Proust*, *Ittner*, *Berzelius* u. a. m. die Bestandtheile desselben, deren Ausscheidung und ihre chemische Beziehung ermittelten.

Da dasselbe ein nicht unbedeutendes Farbmaterial ist, so wird es zum Bedarf der Künste und Gewerbe in Grofsem fabriksmässig bereitet, und macht in dieser Hinsicht für Oesterreich, Preufsen, Frankreich u. s. w. einen wichtigen Handelsartikel aus, dessen erste Bezugsörter sonach Wien, Triest, Berlin, Breslau etc. sind. Jedoch ist Pariser- und Berlinerblau sehr wohl von einander zu unterscheiden; unter ersterm begreift man ein reines Präparat, während dem letztern Thonerde beigemengt ist, wodurch die Farbe eine andere Nüancirung, nämlich ins Hellblaue erhält, während das Pariserblau indigofärbig ist. Um das Pariserblau zu erhalten, wird in den Fabriken die sogenannte *Macquer*'sche Blutlauge (gelöstes eisenblausaures Kali — welches unter den Kalisalzen abgehandelt ist) mit einer Lösung des rothcalcinirten Eisenvitriols, seltener mit flüfsigem salzsauerm Eisenoxyd versetzt, und der hierdurch entstandene Niederschlag gehörig ausgewaschen, getrocknet und dann in Handel gesetzt. Gewöhnlich erhält man aber auf diese Weise keinen reinen Niederschlag, denn die Blutlauge enthält häufig freyes, wie auch hydrothionsaures Kali (aus dem vorhandenen schwefelsauern Kali, während dem Glühen durch die Kohle und dem nachfolgenden Auflösen gebildet), durch welch ersteres aus dem Eisenvitriol das Oxydhydrat, durch letzteres aber Schwefeleisen gefällt, wie auch der Eisenvitriol selbst von unreiner Beschaffenheit, häufig auch nicht hoch genug oxydirt

ist, demnach derselbe eine bräunlichte oder grünlichte Farbe besitzt, und durch Digeriren mit salzsäurehältigem Wasser, welches das Eisenoxyd aufnimmt, und das Schwefeleisen zersetzt, dann durch Waschen mit lufthältigem Wasser und Aussetzen an die Luft, unter häufigem Umrühren verbessert, und in den verlangten Zustand gebracht werden mufs.

§. 510. Um Berlinerblau zu bereiten, wird die Blutlauge mit einer gemeinschaftlichen Auflösung des Eisenvitriols und Alauns versetzt, und somit letzterer durch das freye Kali der erstern zersetzt, das sich mit der Schwefelsäure verbindet, dafür aber Thonerde fällt, die sonach dem in Rede stehenden Präparate beigemeng, bleibt, wodurch die lichtblaue Farbe resultirt wird, durch welche es sich auch vom Pariserblau unterscheidet. In Ermanglung eines reinen Pariserblaues kann man zwar das Berlinerblau durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure, bis selbe nichts mehr aufnimmt, und nachfolgendes Aussüfsen etc. zur Darstellung des Blaustoffquecksilbers (S. 724), des eisenblausauern Kalis etc. brauchbar machen, da jedoch diese Verbindung auch innerlich medicinische Anwendung findet, so ist es nöthig, solche aus reinem eisenblausauerm Kali und einem kupferfreyen Eisensalze darzustellen, zu welchem Zwecke man nachfolgendes Verfahren in Anwendung bringt: Man verschafft sich auf die S. 778 beschriebene Weise eine Auflösung von salzsauerm Eisenoxyd, die mit ungefähr 10 Theilen destillirtem Wasser verdünnt, und filtrirt wird; gleichzeitig wird reines eisenblausaures Kali in 20 — 30 Theilen Wasser aufgelöst, filtrirt, und dieses der erstern Solution in kleinen Portionen unter häufigem Umrühren zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, den man nun absetzen läfst, die darüber befindliche Flüfsigkeit abgiefst, und selben so oft mit heifsen destillirtem Wasser auswäscht, bis alle löslichen salzigen Theile entfernt worden sind, worauf man solchen auf ein Filtrum sam-

melt, dieses ausgebreitet an einem warmen Orte trocknet, und das Präparat dann aufbewahrt.

Erklärung. Die Bildung des Niederschlages wird modificirt erklärt, je nachdem man die Bestandtheile des Blutlaugensalzes annimmt; selbe bestehen nach den verschiedenen Ansichten der Chemiker entweder in Eisenblausäure und Kali, oder in blausauerm Eisenoxydul und blausauerm Kali, oder in Cyankalium und Eisenprocyanid; im erstern Falle findet eine doppelte Wahlverwandtschaft statt, die Eisenblausäure des Blutlaugensalzes tritt nämlich an das Eisenoxyd, die Salzsäure des Eisensalzes aber an das Kali, demnach eisenblausaures Eisenoxyd und salzsaures Kali gebildet werden; im zweyten Falle wird blofs das blausaure Kali durch das Eisensalz auf ähnliche Weise zersetzt, so, dafs gleichfalls salzsaures Kali und blausaures Eisenoxyd gebildet wird, welch letzteres aber mit dem vorhandenen blausauern Eisenoxydul sich vereiniget und als eine unlösliche Doppelverbindung zu Boden fällt; abweichend ist aber der Vorgang nach der letztangeführten Ansicht; in diesem Falle mufs nämlich das Eisenoxyd seinen Sauerstoff an das Kalium des Cyankaliums abgeben, wodurch Kali gebildet wird, das an die mit dem besagten Oxyd verbunden gewesene Säure tritt, während das freygewordene Cyan an das reducirte Eisen übergeht, damit Eisenpercyanid bildet, welches mit dem schon vorhandenen Eisenprocyanid vereinigt zu Boden fällt, und so die Doppelcyanverbindung darstellt. Derselbe Erfolg findet statt, wenn man statt des salzsauern, salpeter- oder schwefelsaures Eisenoxyd nimmt, nur dafs dann Kalisalze mit den entsprechenden Säuren jener Salze in der Auflösung bleiben; der Niederschlag enthält in der Regel etwas von der Cyankaliumverbindung, die durch Behandeln mit Wasser allein nicht entfernt werden kann. Enthält die Blutlauge freyes Kali, so mufs dieses mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt werden.

§. 511. Das Pariserblau bildet eine dunkelblaue,

nicht fest zusammenhängende, spröde, sonach leicht zerreibliche und undurchsichtige Masse von muschligem Bruche und fast metallischem, kupferartigem Glanze, die geruch- und geschmacklos, specifisch schwerer als das Wasser, in selbem, wie auch in Alkohol und Oehlen unlöslich ist, aus der Luft Wasser anzieht, ohne aber feucht zu werden, sondern dessen Farbe geht dann mehr ins Grüne über; einer höhern Temperatur in einem Destillirapparate ausgesetzt, entweicht zuerst Wasser, dann kohlen- und blausaures Ammoniak, wornach gekohltes Eisen im Rückstande bleibt; in Berührung der Luft erhitzt, entzündet sich das gut getrocknete Pariserblau, verbrennt wie Zunder und hinterläfst Eisenoxyd. Die verdünnten Sauerstoffsäuren haben keine Wirkung hierauf; das Vitriolöhl bildet damit eine weifse kleisterartige Masse, die durch Zusatz von Wasser das unveränderte Pariserblau absetzt; die concentrirte Salzsäure nimmt das Eisen als salzsaures Eisenoxyd auf, und die Eisenblausäure bleibt zurück; Salpetersäure und flüfsiges Chlor zerstören es mit Hülfe der Wärme, indem sie an dessen Bestandtheile Oxygen abgeben; flüfsiger Schwefelwasserstoff verwandelt es, wie S. 792 gesagt, unter Ausscheidung von Schwefel in Eisenprocyanid und in flüfsige Blausäure; Alkalien und die alkalischen Erden nehmen unter Beiseyn von Wasser Eisenblausäure auf und scheiden Eisenoxyd ab; Quecksilberoxyd nimmt nur die Blausäure auf, und Eisenoxyd-Oxydul nebst einer basischen Verbindung (S. 725) bleibt zurück.

Die Reinheit dieser Verbindung ergibt sich aus der dunkelblauen Farbe, dem kupferglänzenden äufsern Ansehen, dann dafs es leicht und zerreiblich sey, dem damit digerirten Wasser keine salzigen Theile und dem heifsen nichts Mehlartiges (Stärke) abgebe, eben so in verdünnter Säure unlöslich sey. Ein hartes braunröthlichtes, oder lichtblaues, feuchtes, leicht zerbröckliches Präparat ist zu verwerfen.

Setzt man einer Auflösung des eisenblausauern Kali eine wäserige Eisenoxydulsalzlösung zu, aber nicht bis zur vollständi-

gen Zersetzung des erstern, so entsteht, wie vorhin gesagt, ein weifs pulveriger Niederschlag, der durch Berührung der Luft blau wird, und dann im Aeufsern vom Pariserblau nicht verschieden ist, sich aber in reinem Wasser langsam auflöset, und daher das Waschwasser später, wenn nämlich alle salzigen Theile entfernt worden sind, blau färbt, aus welcher Auflösung es aber durch Salze wieder abgeschieden wird; diese modificirte Verbindung nennt *Berzelius* basisches Berlinerblau, weil während der Bläuung des Niederschlages die über demselben befindliche Flüfsigkeit ihr Neutralitäts-Verhältnifs nicht geändert hat, daher sich durch Einflufs der Atmosphäre nicht mehr Oxyd bildet, als durch die Eisenblausäure neutralisirt wird.

Gmelin hat eine besondere Verbindung von 1 Atom Eisen und 1½ Atom Cyan entdeckt, die mit 1½ Atom Blausäure verbunden, eine besondere Art von Eisenblausäure liefert, die wegen ihrer rothen Farbe auch rothe Eisenblausäure (Wasserstoffeisencyanid, saures blausaures Eisenoxyd) genannt wurde, welche die Eisenoxydsalze nicht verändert, die Oxydulsalze aber gleich blau fällt; da selbe keine pharmaceutische Beziehung hat, so ist das Nähere in *Schweiggers* Journal der Chemie, neue Folge 4. Band S. 343 nachzusehen.

§. 512. Unter den salzartigen Verbindungen des Eisens sind noch pharmaceutisch merkwürdig:

a) Eisen und Salpetersäure. Letztere hat auf ersteres, selbst in sehr verdünntem Zustande Wirkung; legt man demnach gröfsere Stücke Eisen in sehr verdünnte Salpetersäure ein, und läfst Alles ohne Anwendung künstlicher Wärme stehen, bis bei grofsem Uebermafse von Eisen nichts mehr aufgenommen wird, so bekömmt man unter Entwicklung von oxydirtem Stickgas eine blafsgrüne Auflösung, die salpetersaures Eisenoxydul enthält, welche aber nur mit Hülfe der Luftpumpe concentrirt, und zum Crystallisiren gebracht werden kann; denn wird sie einer höhern Temperatur ausgesetzt, so geht sie alsobald in salpetersaures Eisenoxyd über. Crystallisirt salpetersaures Eisenoxydul kann daher nur schwierig dadurch erhalten werden, dafs man sehr langsam Eisenoxydul in concentrirter Salpetersäure aufser Luftzutritt in der Kälte auflöst,

oder schwefelsaures Eisenoxydul durch salpetersauern Kalk zersetzt; die sich von selbst, oder nach erfolgter sehr behutsamer Concentration im lauen Wasserbade absetzenden Crystalle sind hellgrüne, durchsichtige, zugespitzte Prismen, die an der Luft zerfliefsen, sich im Wasser leicht lösen, und dann, wie auch durch Erhitzung eine Veränderung erleiden.— Ist die Säure concentrirter, das Eisen zerkleinert, so erfolgt die Auflösung des erstern unter häufiger Salpetergasentwicklung; die dann erhaltene Flüfsigkeit ist rothbraun, die aber durch Abdampfen dickflüfsig und zersetzt wird, wobei sich ein gallertartig basisches Salz absetzt, das aber bei stärkerer Erhitzung vollends in Eisenoxyd übergeht: löst man letzteres in concentrirter Salpetersäure auf, und überläfst die Auflösung dem freywilligen Verdunsten, so bekömmt man eine im Wasser und Weingeist lösliche, in feuchter Atmosphäre zerfliefsliche Salzmasse, welche das salpetersaure Eisenoxyd ist.— Trägt man Eisenfeile in mässig verdünnte Salpetersäure unter Luftzutritt, so lange noch etwas aufgenommen wird, ein, so erhält man eine dunkelgrüne Auflösung, welche salpetersaures Eisenoxyd-Oxydul enthält, und die unter gewissen Handgriffen farbenlose vierseitige Säulen absetzt, die aber in Berührung der Luft in salpetersaures Eisenoxyd übergehen.

§. 513. b) Eisen und Schwefelsäure. Die concentrirte Schwefelsäure wirkt nur mit Hülfe der Wärme auf das Eisen, wobei unter Entwicklung von schwefliger Säure und Ausscheidung von Schwefel, schwefelsaures Eisenoxyd, oft auch Schwefeleisen gebildet wird; die verdünnte Schwefelsäure dagegen greift es schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit und Entwicklung von (unreinem) Hydrogengas an, wornach, wenn genug Eisen zugegen war, in dem vorhandenen Wasser schwefelsaures Eisenoxydul aufgelöst enthalten ist.

Selbes, auch Eisenvitriol, grüner Vitriol, Eisensalz (*Sulfas oxyduli ferri*, *Ferrum*

oxydulatum sulfuricum, *Sulfas ferrosus*, *Sulfas protoxydi ferri*, *Vitriolum martis seu viride*, *Sal martis*) genannt, ist schon seit *Plinius* und *Dioscorides* Zeiten bekannt; *Basilius Valentinus* lehrte dasselbe aus Schwefelkies, dann mittelst Eisen und Schwefelsäure bereiten. In der Natur kömmt es selten rein und crystallisirt, sondern meist mit Kupfervitriol gemengt und verwittert vor; eben so ist jener bei der Alaunfabrikation und aus den Cementwässern (1. B. S. 161 und S. 175), dann der aus den verwitterten Schwefelbränden durch Auslaugen und Abdampfen, wie 1. Band S. 176 beschrieben, gewonnene Eisenvitriol nicht rein, sondern häufig kupfer-, zink- oder eisenoxydhältig, weswegen vorgeschrieben ist, reines schwefelsaures Eisenoxydul, künstlichen Eisenvitriol (*Sulfas ferri purus Vitriolum martis artefactum*) zum medicinischen Gebrauche zu bereiten, zu welchem Zwecke die österr. Pharmacopöe nachfolgende Vorschrift angibt: Man nehme 2 Unzen reine Eisenfeile, löse solche in $1\frac{1}{2}$ Pf. verdünnter Schwefelsäure auf, die Auflösung lasse man, wenn das Aufbrausen aufgehört hat, durch 1 Stunde in Digestion stehen, wornach man selbe filtrirt, durch gehöriges Abdampfen und Erkalten zum Crystallisiren bringt, und die erhaltenen Crystalle getrocknet aufbewahrt.

Zu bemerken ist hierbei:

a) Statt Eisenfeile kann man auch die ganz kleinen Schuhnägel oder Eisendraht nehmen, weil zu solchen auch das reinere Eisen genommen wird. Die Auflösung selbst wird am besten dergestalt vorgenommen, dafs man in die in einem Kolben oder andern Glasgefäfse befindliche verdünnte Schwefels. das Eisen nur in kleinen Portionen einträgt, um ein heftiges Aufbrausen zu vermeiden.

b) Wegen des häufig sich entwickelnden Hydrogengases darf die Operation nicht in der Nähe eines brennenden Lichtes vorgenommen werden, weil sich solches (S. 337) sonst entzünden könnte, überhaupt soll selbe nicht in einem engen Raume ausgeführt werden, damit man nicht bemüssiget ist, das Gas einzuathmen.

c) Das Abdampfen der Auflösung mufs entweder in einem blanken eisernen, oder auch in einem Porzellän- oder Steingut-Ge-

fäfse, jedoch unter Einlegung eines Eisenstückes geschehen, um eine höhere Oxydation des Eisens zu verhindern. Eben so mufs

d) Die Crystallisation in einem bedeckten ziemlich vollen Gefäfse geschehen, so wie man auch in die Lauge einen reinen Eisenstab stellt.

e) Die abgesetzten Crystalle müssen alsobald gesammelt, auf Fliefspapier gelegt, und dieses so oft gewechselt werden, bis es nicht mehr feucht wird, worauf sie getrocknet, und in erwärmten, möglichst voll angefüllten und gut vermachten Glasgefäfsen an einem trockenen Orte aufbewahrt werden.

f) Die zurückgebliebene Flüfsigkeit mufs mit derselben Vorsicht behandelt, noch heifs filtrirt, und langsam dem Erkalten überlassen werden.

§. 514. Wie bereits S. 336 und 340 angeführt, erfolgt beim Zusammenkommen von Schwefelsäure, Eisenfeile und Wasser eine partielle Zersetzung des letztern, dessen Oxygen mit dem Eisen zu Oxydul in Verbindung tritt, dessen sich nun die Schwefelsäure bemächtiget, und so den 2. Bestandtheil des Wassers frey macht, der aber nicht immer rein ist, wie dann auch meistens gekohltes Eisen ungelöst zurückbleibt; um jedoch schwefelsaures Eisenoxydul zu erhalten, mufs das Metall etwas im Ueberschufs vorhanden seyn, da sich sonst leicht ein basisches Oxydsalz bildet, dessen Bildung man auch im Verlaufe der weitern Operation, als des Abdampfens etc. wie angegeben, zu verhindern sucht; der Ueberschufs an Eisen wird auch das etwa vorhandene Kupfer ausscheiden. Will man den Rückstand von der Darstellung des Schwefelwasserstoffgases (S. 478 und S. 490), oder jenen vom etwa dargestellten Hydrogengas benützen, so wird selber in einem Kolben bis zum Sieden so lange erhitzt, als noch eine Gasentwicklung statt findet, was, Falls noch freye Schwefelsäure vorhanden ist, unter Zusatz von Eisen geschehen mufs, wornach man die Flüfsigkeit noch heifs filtrirt, und wie vorhin verfährt. Die Darstellung dieses Salzes bleibt sich nach den verschiedenen Pharmacopöen gleich, nur werden die Quantitäten der zu neh-

menden Säure, Eisen und Wasser verschieden angegeben.

§. 515. Der Eisenvitriol oder die Verbindung des schwefelsauern Eisenoxyduls mit Crystallwasser crystallisirt in sehr blafsgrünen, durchsichtigen, rhomboidalischen Prismen mit verschiedenen Abänderungen, hat einen metallisch zusammenziehenden Geschmack, an der Luft beschlägt es sich Anfangs mit einem weifsen, später gelben, und endlich braun werdenden Pulver, und zerfällt hierauf nach und nach ganz; in 2 Theilen kaltem und $\frac{3}{4}$ Theilen heifsem Wasser ist es löslich, welche Auflösung gleichfalls Sauerstoff aus der Luft anzieht und basisches Oxydsalz fallen läfst; Weingeist nimmt von selbem nichts auf; in höherer Temperatur schmilzt das Salz in seinem Crystallwasser, verliert dasselbe und verwandelt sich dann in ein weifses Pulver oder eine ähnliche Salzmasse, welche wasserfreyes schwefelsaures Eisenoxydul ist, weiter unter Luftzutritt erhitzt, wird es gelb, dann braunroth und ist hiernach basisch schwefelsaures Eisenoxyd; noch stärker erhitzt, entweicht die Schwefelsäure und Eisenoxyd bleibt mit Rückhalt an Säure (*Caput mortuum* S. 774) zurück, worauf sich die Darstellung des Nordhäuser Vitriolöhles (S. 470, dann 1. Band S. 124) gründet. Die Auflösung dieses Salzes wird durch Alkalien, kohlensaure und andere Salze vermög doppelter Wahlverwandtschaft zersetzt.

Ein unreines Präparat hat eine dunkelgrüne Farbe von beigemengtem Eisenoxyd, oder eine bläulichte von vorhandenem Kupfer. Ist die Oberfläche roth, so ist dieses basisch schwefelsaures Eisenoxyd, und ein in die Auflösung gestellter Eisenstab wird mit einer röthlichten Haut bedeckt, im Falle Kupfer vorhanden ist. Um auf Zink zu reagiren, erhitzt man die Auflösung mit etwas Salpetersäure, setzt dann kohlensaures Ammoniak im Ueberschufse zu, gielst die Flüfsigkeit vom entstandenen Niederschlage ab, neutralisirt selbe mit Salzsäure, und fällt mit kohlensauerm Natron, wodurch kohlensaures Zinkoxyd gefällt, das durch Glühen gelb, nach dem Erkalten aber wieder weifs wird.

Nach mehreren Pharmacopöen ist das wasserfreye schwefelsaure Eisenoxydul unter den Namen *Sulfas ferri exsiccatus seu calcinatus*, *Vitriolum martis calcinatum seu siccatum* officinell, welches zu erhalten eine beliebige Menge des crystallisirten Salzes in einem glasurten Steingutgefäfse bei gelinder Wärme erhitzt wird, bis es in ein weifses Pulver verwandelt wurde, das dann aufbewahrt wird.

§. 516. Das schwefelsaure Eisenoxyd (*Sulfas oxydi ferri*, *Ferrum sulfuricum oxydatum*, *Sulfas ferricus*) kann durch unmittelbare Verbindung, indem man Eisenoxyd in erhitzter concentrirter Schwefelsäure einträgt, wie auch erhalten werden, wenn man das vorbeschriebene Oxydulsalz in Wasser aufgelöst längere Zeit der Luft aussetzt, schneller aber, wenn man die Auflösung mit etwas Salpetersäure oder flüfsigem Chlor erhitzt, in welch ersterm Falle die höhere Oxydation auf Kosten der zugesetzten Säure, in letzterm aber vermög Wasserzersetzung erfolgt, demnach hier Salzsäure, dort aber Salpetergas entweicht; da aber die Schwefelsäure im Eisenvitriol nicht mehr hinreicht, um das Eisenoxyd zu neutralisiren, so scheidet sich eine basische Verbindung ab, zu deren Auflösung $\frac{1}{3}$ vom Gewichte besagten Salzes Schwefelsäure zugesetzt werden mufs; die auf diese Weise erhaltene Auflösung ist roth, setzt nach dem Abdampfen eine gelbe zerfliefsliche Salzmasse ab, die mäfsig erhitzt, die überschüssige Säure und das Wasser verliert, wornach die neutrale Verbindung in Gestalt eines weifsen Pulvers zurückbleibt, die einen herb metallischen Geschmack besitzt, sich im Wasser schwer und zwar unter Absetzung von etwas basischem Salze auflöset, auch von Weingeist, nicht aber von Vitriolöhl aufgenommen wird, stärker erhitzt, entweicht die Säure beinahe ganz; mit schwefelsauern Salzen geht selbes leicht Doppelverbindungen ein, die im Aeufsern dem Alaun gleichen, demnach derselbe leicht eisenhältig seyn kann; durch Digeriren mit Eisenfeile geht es nur zum Theil in das Eisenoxydulsalz, leichter durch

Schwefelwasserstoff unter Absetzung von Schwefel über; durch einen geringen Zusatz von Alkalien fällt aus der mässig concentrirten wässerigen Auflösung basisches ($\frac{1}{3}$) schwefelsaures Eisenoxyd *) nieder, und ein anderes ($\frac{2}{3}$) bleibt nebst dem neugebildeten Salze aufgelöst, welches aber später wieder unter neuer Absetzung der zuerst benannten Verbindung in die neutrale übergeht, die verdünnte Auflösung wird aber durch Alkalien vollständig zersetzt (*Maus* in *Poggendorffs* Annalen 11. B. S. 76, dann *Soubeiran* in *Geigers* und *Liebigs* Magazin 1831 Aprilheft S. 35). Das schwefelsaure Eisenoxyd wird als Reagens auf Gummi etc. (S. 326) gebraucht.

§. 517. c) Phosphorsäure und Eisen. Zersetzt man schwefelsaures Eisenoxydul in Wasser aufgelöst, mit eben so beschaffenen neutralem, phosphorsauerm Natron, so bildet sich wegen Tauschverbindung schwefelsaures Natron, das aufgelöst bleibt, dann phosphorsaures Eisenoxydul (*Phosphas oxyduli ferri*), das in Gestalt eines weifsen, im Wasser unlöslichen Pulvers zu Boden fällt, das aber durch Einfluss der Atmosphäre zum Theil in phosphorsaures Eisenoxyd übergeht, und dann blau — phosphorsaures Eisenoxyd-Oxydul **) — ist, in welchem Zustande es in der Natur als Eisenblau vorkömmt; in der Hitze ist die obenbenannte Verbindung schmelzaber schwer reducirbar.

Zersetzt man auf obenangezeigte Weise ein Eisenoxydsalz mit phosphorsauerm Natron, so fällt phos-

*) Dieselbe Verbindung scheidet sich aus der roth gewordenen Eisenvitriollösung ab, die Anfangs gleichfalls $\frac{1}{3}$ — und so auch das roth calcinirte Salz — schwefelsaures Eisenoxyd ist, aber später in neutrales und obenbenanntes Salz übergeht.

**) Enthält die Eisensolution zugleich ein Oxydul und ein Oxydsalz, so ist der Niederschlag alsogleich blau, und besagte Doppelverbindug.

phorsaures Eisenoxyd (*Phosphas oxydi ferri*, *Ferrum phosphoricum*) in Gestalt eines weifsen Pulvers zu Boden, das im Wasser nur schwer löslich ist, an der Luft unverändert bleibt, in der Hitze Wasser abgibt und dann braun erscheint, in verdünnten Säuren, besonders in der Phosphorsäure löslich ist, und dann saures, phosphorsaures Eisenoxyd liefert, das als *Schobelt*'scher Liquor zuweilen medicinische Anwendung findet; durch Digestion mit schwacher Kalilauge wird ihm ein Antheil Phosphorsäure entzogen, und es bleibt basisch phosphorsaures Eisenoxyd (*Subphosphas ferri*, *Ferrum oxydatum subphosphoricum*) in Gestalt eines rothen, unlöslichen, im Aeufsern dem Eisenoxyd ähnlichen Pulvers zurück, welches in neuern Zeiten als Arzneymittel angewendet, und demnach auf oben angezeigte Weise dargestellt, dann ausgewaschen und getrocknet wird. Das phosphorsaure Eisenoxyd ist nur nach der schwedischen und holländischen Pharmacopöe officinell.

§. 518. d) Kohlensäure und Eisen. Zersetzt man ein Eisenoxydulsalz mittelst kohlensauern Alkalien, so fällt ein weifses voluminöses Pulver zu Boden, welches kohlensaures Eisenoxydul (*Carbonas oxyduli ferri*) ist, aber schon während des Aussüfsens und Trocknens grün und endlich roth wird, indem es gröfstentheils in Eisenoxydhydrat übergeht, demnach es äufserst schwer ist, dieses Salz darzustellen; mehrere Chemiker haben Methoden angegeben, um ein kohlensaures Eisenoxydul darzustellen, weil solches als Arzneymittel gefordert wurde, worunter vorzüglich nach eigenen Versuchen das vom Hr. Prof. *Buchner* und Apotheker *Moldenhaver* angegebene Verfahren bei gehöriger Aufmerksamkeit noch am zweckmässigsten ist; man löset nämlich reinen, ganz oxydfreyen Eisenvitriol in 10 Theilen kochend gemachten und noch warmem Wasser auf, bringt die Auflösung in eine Flasche, die mit selber ungefähr $\frac{3}{4}$ voll wird, und setzt derselben nun, unter häufigem Schütteln in abgetheilten Portionen so

lange kohlensäure Ammoniaksolution zu, als noch ein Niederschlag erfolgt, wornach man die Flasche mit heifsem destillirten Wasser ganz anfüllt, selbe recht gut verstopft, und Alles zum Absetzen ruhig hinstellt, darauf die Flüfsigkeit möglichst gut, aber schnell abgiefst, auf den Niederschlag wieder laues, aber zuvor aufgekochtes, mithin luftleeres Wasser giefst, Alles gut umschüttelt, und wie vorhin einigemal verfährt, um die salzigen Theile zu entfernen, nun aber Alkohol aufgiefst, damit dieser das Wasser aufnehme, demnach selben auf gleiche Weise mit dem Präcipitat in Berührung setzt, solchen darauf auf ein Filtrum, das in einem Glastrichter befindlich und mit einer Glasplatte bedeckt gehalten ist, sammelt, und nachdem der Weingeist abgetropft ist, das Filtrum sogleich zwischen Fliefspapier einpreſst, und alle Feuchtigkeit, so viel es sich thun läfst, entfernt, endlich dasselbe an einem mäfsig warmen, kohlensäurehältigen Orte unter öfterm Besprengen des Filtrums mit Aether trocknet (*Buchners* Repertorium der Pharmacie 28. Band S. 397, 37. B. S. 276). Das mit möglichster Abhaltung der Luft *), besonders während der Darstellung erhaltene Präparat ist ein grünes (ganz weifs zu erhalten gelang mir nie) Pulver, das um so dunkler wird, und mehr ins Braune sich zieht, je länger die Luft auf das noch feuchte Präparat einwirken konnte, wornach dieses immer mehr in Eisenoxydhydrat übergeht, und die Kohlensäure verliert (siehe das hierüber Gesagte S. 775), geschmacklos, in reinem Wasser unlöslich, in kohlensäurehältigem aber auflöslich ist, in welchem

*) Steht dem Apotheker eine Luftpumpe zu Gebothe, so kann das Trocknen des Niederschlages sehr zweckmässig mittelst selber vorgenommen werden. Nach *Döbereiner* ist hiezu schwach geröstete, noch warme Hafergrütze, womit das Filtrum dick umschüttet wird, zu empfehlen, da selbe sehr hygroskopisch ist, und demnach auch die Einwirkung der Luft abhält.

Zustande dasselbe auch in den Mineralwässern (1. B. S. 109) vorkömmt, aus welchen sich sonach durch Einfluſs der Atmosphäre, so wie durch Erhitzen Eisenoxydhydrat absetzt, demnach dieselben dann nicht mehr durch Reagentien auf dieses Metall verändert werden.

§. 519. Durch die Kunst läſst sich ein dergleichen Stahl- oder Eisenwasser (*Aqua chalybeata seu carbonici ferri*, *Aqua mineralis ferrata*) dadurch bereiten, daſs man eine Flasche auf die gewöhnliche Weise mit kohlensäurehältigem Wasser (S. 514) anfüllt, und selbe mit einem Stöpsel versieht, in dem sich ein ziemlich langer, auch etwas hin und her, oder noch besser spiralförmig gebogener Dräht — um die Berührungspuncte zu vermehren — befindet, und Alles wohl vermacht, längere Zeit stehen läſst, während welchem ein verhältniſsmäſsiger Antheil Eisen oxydulirt *) und dann aufgelöst wird, wornach man schnell den Stöpsel mit einem andern umtauscht. Auch kann man frisch gefälltes kohlensaures Eisenoxydul in kohlensäurehältiges Wasser eintragen, und bis es sich nicht mehr auflöset, damit in Berührung lassen, dann vorsichtig, aber schnell abgieſsen und in andere Flaschen überleeren. Soll das Wasser zugleich salzige Theile haben, so können diese im kohlensauern Zustande angewendet, das salzsaure Eisenoxydul (oder Eisenoxydul allein und die entsprechende Menge Salzsäure) zugegeben, und wie schon S. 516 Anm. angeführt, verfahren werden.

Zersetzt man ein Eisenoxydsalz durch kohlensaure Alkalien, so erfolgt zwar die Zersetzung vermög doppelter Wahlverwandtschaft, aber fast gleichzeitig eine Zerlegung des kohlensauern Eisenoxydes so, daſs unter Abgabe von Kohlensäure nur Eisenoxydhydrat (S. 775) gefällt wird, in der über dem Niederschlage befindlichen Flüſsig-

*) Nach *Döbereiner* geschieht diese auf Kosten der Kohlensäure, wornach diese in Ameisensäure umgewandelt wird, die auch mit dem Eisenoxydul sich vereiniget.

keit kann, je nach Verhältnifs des Fällungsmittels auch ein Doppelsalz — das basisches Oxydsalz enthält — sich befinden (siehe *Soubeiran* an oben angezeigtem Orte). Zersetzt man ein Eisenoxyd-Oxydulsalz mit kohlensauern Alkalien, so fällt ein grüner Niederschlag, welcher kohlensaures Eisenoxyd-Oxydul ist, zu Boden, der aber in feuchtem Zustande leicht Sauerstoff aus der Luft anzieht, braun wird, und dann nur ein Gemenge von Eisenoxydhydrat und kohlensaurem Eisenoxydul ist, womit der Eisenrost und der eröffnende Eisensafran ganz übereinkömmt; je länger nun derselbe der Luft ausgesetzt bleibt, desto geringer ist der Gehalt des kohlensauern Eisenoxyduls, so, dafs letzteres ganz in Eisenoxydhydrat übergeht.

Zersetzt man Eisenoxydsalze durch kohlensaure Alkalien, und gibt letztere im Ueberschufs zu, so wird der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst; solch eine Auflösung war nach dem österreichischen Dispensatorium von 1794 unter dem Namen *Stahls* alkalinische Eisen-Tinctur (*Tinctura martis alcalini Stahlii*, *Liquor ferri alcalini*) officinell, nach welchem in 2 Unzen Scheidewasser so viel Eisen eingetragen wird, als sich noch welches auflöset, dieser Flüfsigkeit sollen nun 6 Unzen kohlensaure Kaliflüfsigkeit zugesetzt, darauf filtrirt und aufbewahrt werden.

Da nach dem ältern Apothekerbuche die Stärke des Scheidewassers nicht genau angegeben worden, so mag sie auch bald eine gröfsere oder geringere Menge Eisen aufzulösen im Stande seyn, demnach, wenn auch die kohlensaure Kaliflüfsigkeit eine bestimmte Concentration hat, dennoch ein Präparat von veränderlicher Beschaffenheit erhalten wird, da letztere bald in zu grofsem Uebermafse, bald in zu geringer Quantität vorhanden seyn kann, um den Niederschlag wieder aufzunehmen, demnach es vorzuziehen ist, eine bestimmte Menge Eisen in genügender Quantität verdünnter Salpetersäure aufzulösen, und dann so lange kohlensaure Kalilösung zuzusetzen, bis der entstandene Niederschlag

sich wieder aufgelöst hat, endlich so viel destillirtes Wasser zuzusetzen, dafs auf 1 Theil verwendetes Eisen 12 Theile Flüfsigkeit erhalten werden. Selbe besteht sonach aus salpeter- und kohlensauerm Kali, dann kohlensauerm Eisenoxyd, bildet eine braunrothe Flüfsigkeit, die einen alkalinisch metallischen Geschmack besitzt, durch längere Aufbewahrung, wie auch durch Zusatz von Säuren Eisenoxydhydrat fallen läfst, welches man früher *Crocus martis aperitivus Stahlii* hiefs.

Dieselbe darf sonach nur in geringer Menge angefertigt und auch nicht lange aufbewahrt werden.

Vom weinstein-, essig- und apfelsauern Eisenoxyd wird später erst die Rede seyn, eben so von einigen andern zusammengesetzten eisenhältigen Präparaten.

6. *Wifsmuth.*

§. 520. Das Wifsmuth (*Bismuthum*, *Marcasita*) wurde zuerst von *Stahl* als ein eigenes Metall angeführt, obwohl *Agricola* dasselbe 1520 schon kannte und von Bley und Silber unterschied, worauf solches von *Pott* und *Geoffroy* aufser allen Zweifel gesetzt wurde.

In der Natur kömmt dieses Metall nicht besonders häufig, und zwar gediegen, mit Schwefel, oxydirt, mit andern Metallen, vorzüglich mit Kobalt, Tellur, Kupfer und Arsenik vor, und wird entweder absichtlich aus seinen Erzen, oder bei Röstung der Kobalterze als Nebenproduct, wie im 1. Bande S. 177 näher beschrieben, gewonnen. — Will man reines Wifsmuth darstellen, so wird der nachfolgend beschriebene Wifsmuthniederschlag, mit etwas schwarzem Flufs gemengt, in einem Tiegel einer schwachen Glühhitze ausgesetzt, wo das reducirte Metall sich absondert, und dann von der über selbem befindlichen Salzmasse befreyt wird.

Das Wifsmuth hat eine beinahe silberweifse, jedoch etwas ins Gelblicht ziehende Farbe, einen bedeutenden Metallglanz, ein grofsblätteriges Gefüge, und crystallisirt leicht in Rhomben; sonst ist es spröde, ziem-

lich hart, läfst sich leicht pulvern, und nur etwas breit schlagen, besitzt ein spec. Gew. = 9,822; an der Luft verliert es bald seinen Glanz, läuft farbenspielend an, und nur nach längerer Einwirkung der Atmosphäre überzieht sich die Oberfläche des Metalls mit einer dünnen Schichte von Suboxyd; im Wasser erleidet es bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, schmilzt bei + 198° R. und läfst sich in der Glühhitze verflüchtigen; wird dieses Metall aber in Berührung mit der Luft schmelzend erhalten, so verwandelt es sich nach und nach ganz in ein graubraunes Pulver — Wismuthasche genannt — welches ein Suboxyd ist, das, mit Salzsäure in Berührung gebracht, in Metall und Oxyd, das sich auflöst, zerfällt. — Erhitzt man aber das Wismuth bis zum Glühen, so brennt es mit schwacher bläulichter Flamme, und Bildung von weifsem Rauche, indem es dabei oxydirt, und in Wismuthoxyd verwandelt wird, das sich als weifsgelblichtes Pulver an kältere Körper anlegt, und Wismuthblumen heifst; sonst erhält man auch dieses Oxyd durch Glühen des basisch salpetersauern Wismuthoxydes, wornach gleichfalls ein strohgelbes Pulver zurückbleibt, das geschmacklos, im Wasser unlöslich ist, in der Hitze vorübergehend dunkler wird, und endlich zu einem dunkeln, nach dem Erkalten wieder heller werdenden grünlicht-gelben Glase zusammen schmilzt; in Säuren ist es auflöslich, und bildet Salze, die meistens durch Wasser in basische schwerlösliche und in sauer lösliche Salze zersetzt werden; Alkalien scheiden Wismuthoxydhydrat als weifses, unlösliches, geschmackloses Pulver aus, Schwefelwasserstoff bringt in selben einen dunkelbraunen, und eisenblausaures Kali einen weifsen Niederschlag hervor; auch in ätzenden Alkalien ist das Wismuthoxyd auflöslich, und schmilzt mit Glasflüfsen zusammen.

§. 521. Die Salpetersäure löst das Wismuth in verdünntem Zustande sehr leicht unter Entwicklung von Sticktoffoxydul auf, indem es nämlich auf deren Ko-

sten zuvor oxydirt wurde; die Auflösung ist ungefärbt, wasserhell, setzt nach dem Abdampfen farbenlose, vierseitige Prismen ab, die einen scharfen, metallisch zusammenziehenden Geschmack besitzen, an der Luft Feuchtigkeit anziehen, durch Wasser in ein sauer auflösliches, und ein basisch schwerlöslich salpetersaures Wismuthoxyd zerfallen, welch letzteres jedoch von einer grofsen Menge Wasser, besonders wenn es eine Säure enthält, aufgenommen wird, sich jedoch später, vorzüglich wenn die Auflösung erwärmt wird, in Gestalt kleiner Crystalle absetzt; dasselbe Salz scheidet sich, obwohl minder schön, nämlich als graues Pulver aus, wenn man die Auflösung des neutralen Salzes mit mehr Wismuth in Berührung setzt, oder viel Wismuth auf einmal in die Säure, besonders wenn sie concentrirt ist, einträgt. Erhitzt man das crystallisirte neutrale Salz aus einer Retorte, so geht flüfsige farbenlose Salpetersäure über, und das basische Salz bleibt zurück, das stärker erhitzt aber gänzlich zersetzt wird, so dafs nur Wismuthoxyd zurückbleibt; dampft man die von dem durch Zusatz vom Wasser gebildeten basischen Salze abgegossene Flüfsigkeit ab, so crystallisirt das saure Salz in Gestalt kleiner vierseitiger Prismen, die sehr sauer schmecken und reagiren. Reine und kohlensaure Alkalien, dann schwefel- und salzsaure Salze bringen in der Wismuthauflösung einen Niederschlag hervor, demnach es nöthig ist, zur Darstellung des Wismuthniederschlages nur destillirtes, nicht aber Brunnenwasser zu nehmen, weil sonst dieses Präparat nicht rein wäre.

§. 522. Die Salzsäure hat nur wenig Wirkung auf das Wismuth, indem letzteres von ersterer nur in concentrirtem Zustande mit Hülfe der Wärme und nach längerer Digestion als salzsaures Wismuthoxyd, oder als Wismuthchlorid, folglich unter Entwicklung von Hydrogengas aufgenommen wird; leichter löst sich das Wismuthoxyd in besagter Säure, oder das Metall in Königswasser auf; die Auflösung liefert nach dem Ab-

dampfen kleine prismatische, an der Luft zerfliefsliche Crystalle, die durch Wasser gleichfalls in ein basisches und saures Salz zerfallen, welch ersteres ein zartes, schneeweifses Pulver oder glänzende Schuppen darstellt; erhitzt wird das salzsaure Wifsmuthoxyd zersetzt, nämlich es entweicht Wasser, Salzsäure, dann geht Wifsmuthchlorid über, und basisches Wifsmuthchlorid bleibt zurück. Jenes oder die Wifsmuthbutter wird auch erhalten, wenn man 1 Thl. zertheiltes Metall mit 2 Theilen Aetzsublimat einer Destillation unterwirft, wobei eine dickliche, öhlartige, grauweifse, in der Kälte fest und undurchsichtig werdende, schmelzbare Masse von crystallinischem Gefüge übergeht. — Zersetzt man eine salpetersaure Wifsmuthoxyd-Auflösung mit einer verdünnten Auflösung des Kochsalzes dergestalt, dafs man erstere in letztere unter häufigem Umrühren gieſst, so fällt ein schneeweifses lockeres Pulver zu Boden, das *Berzelius* überbasisches Wifsmuthchlorid heifst, eigentlich aber eine Verbindung von viel Wifsmuthoxyd mit wenig Wifsmuthchlorid ist, und als *Blanc d' Espagne* im Handel vorkömmt.

§. 523. Die Schwefelsäure hat nur in concentrirtem Zustande mit Hülfe der Wärme Wirkung auf das Wifsmuth, wobei eine weifse Salzmasse zurückbleibt, die durch Wasser in ein saures, in Nadeln crystallisirbares, und in ein basisch weifses, pulveriges, unauflösliches Salz zerfällt.

Schwefel und Wifsmuth verbinden sich sehr leicht, und zwar sowohl unmittelbar durch Schmelzen, wie auch durch Zersetzung der Wifsmuthsalze durch Schwefelwasserstoff; in der Natur kömmt diese Verbindung crystallisirt als Wifsmuthglanz vor; sonst bildet das durch Schmelzen erhaltene Wifsmuthsulfurid eine dunkelbraune derbe Masse, jenes durch Fällung erhaltene ein dunkelbraunes, im Wasser unlösliches, schmelzbares Pulver. Die übrigen binären

Verbindungen dieses Metalls bieten für den Pharmaceuten nichts Merkwürdiges dar.

Das Wismuth kann, da es aus Kobalterzen ausgeschieden wird, Arsenik, aufserdem Bley und Kupfer enthalten. Arsenik läfst sich entdecken, wenn man das Wismuth mit reiner verdünnter Salpetersäure behandelt, wodurch, wenn Arsenik vorhanden ist, dieser sich in Säure verwandelt, welche mit etwas Wismuthoxyd ein Salz bildet, das sich am Boden des Gefäfses absetzt, welcher Rückstand dann weiter zu untersuchen ist. Ist die Flüfsigkeit über demselben bläulicht, so ist Kupfer vorhanden, und entsteht durch Glaubersalz ein Niederschlag, so rührt dieser vom Bley her.

Der Gebrauch des Wismuths in der Medicin und Pharmacie beschränkt sich fast ausschliefslich auf den sogenannten

§. 524. Wismuthniederschlag, salpetersauern Wismuthniederschlag, basisches salpetersaures Wismuthoxyd; Spanisch- oder Schminkweifs, Perlweifs (*Magisterium bismuthi, Marcassita alba s. hispanica, Album bismuthi, Nitras bismuthi praecipitatus, Bismuthum nitricum praecipitatum, Subnitras bismuthi, Bismuthum oxydatum subnitricum.*) Obschon *Lemery* die Bereitungsart dieses Präparats kannte, so ward dasselbe doch immer für reines Wismuthoxyd gehalten, bis erst *Rose* und *Bucholz* nähere Aufklärung darüber gaben.

Um sich dasselbe nach Vorschrift des österreichischen Apothekerbuches zu bereiten, „löse man eine „beliebige Menge des reinen Wismuths in einer gehö„rigen Menge reiner verdünnter Salpetersäure auf, fil„trire die Auflösung, und tröpfle sie in eine reichliche „Menge destillirtes Wasser, süfse den erhaltenen Nie„derschlag gehörig aus, trockne ihn im Schatten, und „bewahre solchen auf."

Zu bemerken ist:

a) Die Auflösung dieses Metalls in Salpetersäure verrichtet man am besten dadurch, dafs man in die in einem Kolben oder

einer Flasche bis auf etwa $\frac{1}{3}$derselben befindliche reine verdünnte Salpetersäure stückchenweise den Wismuth so einträgt, dafs erst dann eine neue Portion hinzugethan wird, wenn die erste aufgelöset ist; fängt sich an etwas Pulveriges abzuscheiden, so ist die Auflösung beendiget. Ehe dieses erfolgt, hat die Flüfsigkeit noch freye Säure, wornach um so weniger Niederschlag entsteht, je gröfser dieser Ueberschufs, daher es nothwendig ist, dafs die Auflösung neutral sey.

b) Nur in dem Falle, wenn dieses Präparat alsobald darzustellen ist, braucht bei der Auflösung Wärme angewendet zu werden, aufserdem aber kann dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur geschehen.

c) Um die Filtration leichter vorzunehmen, kann die Auflösung mit der Hälfte Wasser verdünnt werden.

d) Das Fluidum wird dann in ein Gefäfs, worin sich 20 mal so viel destillirtes Wasser befindet, langsam unter Umrühren der Flüfsigkeit gegossen, nicht aber umgekehrt, d. h. das Wasser in die Auflösung, indem sonst der Niederschlag gröblich und unansehnlich ausfallen würde. Eine gröfsere Menge Wasser angewendet, liefert ein minder schönes Präparat, und es löset sich zu viel von selbem auf, das sich später in klein crystallinischer Form ausscheidet.

e) Erfolgt kein Niederschlag mehr, nachdem man etwas von der Flüfsigkeit mit Wasser versetzte, so läfst man den sich gebildeten Niederschlag zu Boden setzen, gieſst die über demselben befindliche Flüfsigkeit sogleich ab, und süfst solchen einigemal aus, bis das darauf gegossene kalte Wasser fast geschmacklos abläuft.

f) Das Trocknen des Präparates mufs bei einer gelinden Wärme zwischen Fliefspapier, und an einem von Schwefeldämpfen befreyten Orte, die Aufbewahrung aber in wohl verschlossenen Gefäfsen, dem Lichte entzogen, geschehen.

§. 525. Durch Behandlung des Wismuths mit verdünnter Salpetersäure wird ersteres auf Kosten der letztern oxydirt, indem sie Sauerstoff an dasselbe absetzt, wodurch sich Wismuthoxyd bildet, das sich in der übrigen Salpetersäure auflöset, während oxydirtes Stickgas entweicht; wird, nachdem alle Salpetersäure mit Wismuthoxyd gesättiget ist, noch mehr von diesem Metalle der Flüfsigkeit zugesetzt, so fängt sich an,

basisches Salz auszuscheiden, woran man alsdann das Ende dieser Operation erkennt. Wird nun diese salpetersaure Wismuthoxyd-Auflösung ins Wasser gebracht, so erfolgt eine Zersetzung des neutralen Salzes in ein basisches, unauflösliches, und in ein saures, lösliches, welch ersteres das fragliche Präparat darstellt, das aber bei längerer Berührung zum Theil von der sauern Flüfsigkeit aufgelöset wird, zum Theil demselben eine crystallinisch körnige Beschaffenheit mittheilt, weswegen solche sogleich entfernt werden mufs. Die abgegossene Flüfsigkeit kann dergestalt mit Vortheil benützt werden, dafs man in dieselbe gepulverte reine Kreide in kleinen Portionen so lange einträgt, bis nichts mehr von selber aufgenommen wird, und jene keine saure Reaction mehr besitzt; es scheidet sich kohlensaures Wismuthoxyd ab, das man bei neuem Bedarf wieder in Salpetersäure auflösen, und auf obiges Präparat benützen, die salpetersauern Kalk enthaltende Flüfsigkeit aber gelegentlich bei einer anderweitigen Feuerung abdampfen, dann mit Schwefelsäure versetzen und einer Destillation unterwerfen kann. Die Vorschriften der andern Pharmacopöen weichen nur in der Quantität der zu nehmenden Ingredienzien ab.

§. 526. Der Wismuthniederschlag bildet ein leichtes, weifses, lockeres Pulver, welches aus ganz kleinen Crystallen besteht, das geschmack- und geruchlos ist, und dem Lichte ausgesetzt, grau, durch Schwefelwasserstoffdämpfe aber schwarz wird; sich im kalten Wasser nicht, und nur schwer im heifsen, leicht und ohne Brausen in Salpetersäure auflöset, in höherer Temperatur aber zersetzt wird.

Fehlerhaft ist derselbe, wenn dessen Farbe nicht schön weifs, sondern grau, wenn er nicht locker, sondern grobkörnig, und in Salpetersäure mit Brausen löslich ist, und dabei einen Rückstand hinterläfst; wenn ferners die Auflösung mit Schwefelsäure versetzt, einen Niederschlag hervorbringt, und geglüht, nebst dem Wismuthoxyd eine kohlige oder erdige Substanz zurück-

läfst; denn oft wird das käufliche Schminkweifs mit Stärkmehl, Bleyweifs, Kreide und mehreren andern Substanzen vermengt, um demselben eine weifse Farbe zu ertheilen, oder es sonst zu verfälschen, weswegen das käufliche Präparat nicht ohne Untersuchung anzuwenden ist. Zersetzt man die salpetersaure Wismuth-Solution mit kohlensauerm Kali oder Natronauflösung dergestalt, dafs man erstere unter häufigem Umrühren in letztere tröpfelt, so bildet sich vermög doppelter Wahlverwandtschaft kohlensaures Wismuthoxyd, das in Gestalt eines weifsen Pulvers zu Boden fällt, zuweilen unter der Benennung *Carbonas bismuthi*, *Subcarbonas bismuthicum* medicinische Anwendung findet, demnach nach der Fällung gut ausgewaschen und getrocknet werden mufs, und nach der schwedischen Pharmacopöe officinell ist. Aufser der beschriebenen Form ist es geschmacklos, im Wasser unlöslich, verliert in der Hitze die Kohlensäure und gelbes Wismuthoxyd bleibt zurück; durch Säuren wird es zersetzt.

7. *Bley.*

§. 527. Das Bley ist ebenfalls ein schon in den ältesten Zeiten bekannt gewesenes Metall, da es ziemlich häufig verbreitet, und zwar meistens vererzt, oxydirt und mit mehreren Säuren (1. B. S. 95) vorkömmt. In Bezug seines Vorkommens, der hüttenmännischen Gewinnung, dann dessen Sorten als Waare, ist das Nöthige im 1. Bande S. 178 angeführt. Will man sich chemisch reines Bley verschaffen, so wird das im Handel vorkommende Metall in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung mit Bley digerirt, abgedampft, das Salz durch Umcrystallisiren gereiniget, zerrieben, dann in einem Tiegel bis zur gänzlichen Zersetzung der Säure erhitzt, das zurückgebliebene Oxyd dann mit schwarzem Flufs gemengt, neuerdings bis zur vollkommenen Schmelzung einer mäfsig starken Hitze ausgesetzt, wo dann das Bley im Tiegel reducirt sich befindet.

§. 528. Das Bley zeichnet sich durch eine bläulicht-weifse Farbe, starken Metallglanz, dichtes Gefüge, geringe Härte und Elasticität, grofse Dehn-, aber geringe Streckbarkeit, und ein spec. Gew. von 11,352

aus, läfst sich sonach schneiden, biegen und in dünne Blättchen schlagen, aber nicht zu Draht ziehen; färbt, auf Papier etc. gestrichen, ab; an der Luft, besonders wenn sie feucht ist, verliert dieses Metall bald seinen Glanz, überzieht sich mit einem grauen Häutchen, das Anfangs ein Suboxyd ist, später aber auch Kohlensäure anzieht, und in eine dünne Kruste von basisch kohlensauerm Bleyoxyd übergeht; dasselbe erfolgt auch in luftháltigem Wasser; es schmilzt vor dem Glühen, und wird kurz vor dem Schmelzen, wie auch wenn es schnell erstarrt, spröde, und läfst sich pulvern; bei heftiger Glühhitze siedet es und zeigt sich flüchtig; läfst man es langsam erkalten, so kann es in Octaeder crystallisirt erhalten werden. Wird dieses Metall unter Luftzutritt schmelzend erhalten, so überzieht es sich gleichfalls mit einer grauen Haut, welche sich wieder erzeugt, wenn man solche abnimmt und die Oberfläche des schmelzenden Bleyes erneuert, in welch graues Pulver das ganze Metall verwandelt werden kann, das man Bleyasche, sonst auch gebranntes Bley nennt; beim Weifsglühen verbrennt es mit gelblichter Flamme und geht in Bleyoxyd (Bleyblumen) über.

§. 529. Mit dem Sauerstoff verbindet es sich nach *Berzelius* in 4 Verhältnifsen, nämlich:

a) Zu einem Suboxyde, welches das oberwähnte gebrannte Bley oder die Bleyasche (*Plumbum ustum*, *Cineres Saturni*) ist, und das vormals zu mehreren Salben und Pflastern gebraucht und sonach absichtlich durch Erhitzen des Metalls in einem irdenen unglasurten Gefäfse unter beständigem Umrühren mit einer eisernen Spatel, dargestellt wurde. Selbes bildet, wie gesagt, ein graues Pulver, das durch Erhitzen höher oxydirt wird, und mit Säuren in Oxyd und Metall zerfällt, demnach es auch von mehreren Chemikern für ein Gemenge dieser beiden Stoffe gehalten wird; selbes wird übrigens auch erhalten, wenn man kleesaures Bleyoxyd bis zur vollständigen Zersetzung der Säure erhitzt.

b) Das Oxyd, auch Bleykalk, Bleygelb, gelbes Bleyoxyd, oder Massicot genannt, bildet sich, wenn man, wie oben angegeben, die Bleyasche oder das Metall selbst unter Luftzutritt erhitzt, auch wird es erhalten, wenn man salpeter- (S. 817) oder kohlensaures Bleyoxyd in einem Tiegel einer mäfsigen Glühhitze aussetzt, damit die vorhandenen Säuren entfernt werden; es bleibt ein gelbes, schweres, geschmackloses Pulver zurück, das durch anhaltendes Reiben rothgelb wird, an der Luft Wasser und Kohlensäure anzieht, in reinem Wasser wenig, in Brunnenwasser gar nicht löslich ist, mässig erhitzt, eine vorübergehend dunkelrothe Farbe und später einen halbverglasten Zustand annimmt, in welchem es Bleyglätte heifst, eine gelblicht-rothe, schuppige, glänzende, zähe, fettig anzufühlende Masse darstellt, die bei stärkerer Hitze zu einem dunkelgelben Glase (Bleyglas) schmilzt, und sich selbst in starker Glühhitze als sogenannter Bleyrauch verflüchtiget. Mit Säuren liefert es Salze, woraus es durch Alkalien als weifses pulveriges Hydrat gefällt wird, geht aber auch mit Alkalien auf nassem, mit Erden und Metalloxyden auf trockenem Wege salzartige Verbindungen ein, welch letztere gewöhnlich glasartig erscheinen.

Obenbezeichnete Bleyglätte ist es vorzüglich, die zu mehreren pharmaceutischen und technischen Zwecken verwendet, und entweder absichtlich durch Erhitzen des Bleyes in eigenen Oefen (wie im 1. Bande S. 181 näher beschrieben), oder auch bei dem Abtreiben und Reinigen des Goldes und Bleyes gewonnen wird, demnach sie auch Gold- und Silberglätte heifst, und zwar versteht man unter letzterer die blässere, unter jener aber die röthere Glätte, welche je nach der Bereitungsart, mehr oder weniger Mennig beigemengt enthalten kann.

Ueberhaupt mufs sich die Glätte als Bleyoxyd verhalten, sonach in Essigsäure fast ganz auflösen, mit dieser eine ungefärbte, wasserklare Flüfsigkeit, und diese mit eisenblausauerm Kali einen weifsen Niederschlag geben, aber durch zugesetztes flüfsiges Ammoniak nicht verändert werden. War solche aus unreinem Bley, das nämlich etwas Kupfer, Eisen und Silber enthalten

kann, verfertiget, oder als Nebenproduct gewonnen, so wird sie auch zu mehreren Zwecken minder tauglich, ja selbst unanwendbar; die Gegenwart der besagten Metalle in der Glätte und so auch im regulinischen Bley gibt sich zu erkennen, wenn man solche in Salpetersäure auflöset, welches vollkommen erfolgen muſs; nur wenn die Glätte Mennig oder Kieselsäure — letztere von den Oefen u. s. w. aufgenommen — enthielt, bleibt ein Rückstand, der durch Glühen vor dem Löthrohre wieder zu unterscheiden ist; bei einer alten, längere Zeit der Luft ausgesetzt gewesenen Bleyglätte, erfolgt die Auflösung mit Entwicklung der früher angezogenen Kohlensäure; gibt eine Probe der Flüfsigkeit mit eisenblausauerm Kali einen bläulichten Niederschlag, so ist Eisen, und wird eine andere Probe, mit Ammoniak versetzt, blau, so zeigt dieses Kupfer an. Um auf Silber zu reagiren, muſs die neutralisirte verdünnte Flüfsigkeit mit Schwefelsäure gefällt werden, um das Bley zu entfernen, dann wird Kochsalzlösung zugesetzt, wo ein in Ammoniakflüfsigkeit unlöslicher Niederschlag erfolgt.

c) Bleyhyperoxydul, rothes Bleyoxyd, Bleydeut- oder auch Trit-Oxyd, gewöhnlich Minium (*Plumbum hyperoxydulatum*, *Plumbum oxydatum rubrum*, *Superoxydum plumbosum*, *Deutoxydum plumbi*, *Minium*) genannt. Selbes bildet sich durch vorsichtiges Erhitzen des zerriebenen, geschlämmten und befeuchteten Massicots unter Luftzutritt, was fabriksmässig in den sogenannten Mennigbrennereyen, wie im 1. Bande S. 183 beschrieben, geschieht; je vorsichtiger man hierbei verfährt, und je langsamer die Abkühlung erfolgt, desto schöner ist das Minium, d. h. desto weniger enthält es Bleyoxyd beigemengt, denn vorzüglich während dem Abkühlen tritt eine Temperatur ein, wo die Absorbtion des Sauerstoffes aus der Atmosphäre rasch vor sich geht; das gebildete Mennig wird nach dem Erkalten in verschlossenen Gefäſsen gesiebt. So erhalten bildet es ein hochrothes Pulver, welches aus höchst feinen, unfühlbaren Schuppen besteht, geschmacklos, im Wasser unlöslich ist, an der Luft nach und nach Kohlensäure anzieht, sonach blässer, dem Lichte ausgesetzt aber braun, durch Erhitzen vorübergehend dunkler wird; während dem

Glühen gibt es Sauerstoff ab, und geht in Bleyoxyd oder Glätte über. Die concentrirte Essigsäure nimmt selbes gänzlich auf; durch Erwärmen, Verdünnen mit Wasser oder längere Einwirkung der Atmosphäre scheidet sich braunes Bleyoxyd ab: mit verdünnten Säuren, und besonders mit Schwefelsäure behandelt, bildet sich unter Ausscheidung von Sauerstoff *) schwefelsaures Bleyoxyd; mit einer verhältnifsmässigen Menge Salzsäure übergossen, entwickelt sich Chlor (S. 377), und Hornbley bleibt zurück; mit Salpeter- oder einer geringern Menge Salzsäure in Berührung gesetzt, bildet sich Bleyhyper- und salpetersaures Bleyoxyd (oder im letztern Falle Hornbley), denn damit die Säure etwas aufnehmen könne **), mufs ein Theil des Hyperoxyduls seinen Sauerstoff an den Andern abgeben, der nun in Hyperoxyd verwandelt wird, während jener als Oxyd sich in der Säure auflöst.

Gewöhnlich wird angegeben, der Mennig werde mit rothem Eisenoxyd, Bolus, Ziegelmehl u. dgl. verfälscht, hat sonach derselbe nicht die gehörige hochrothe Farbe, so kann man ihn auf mehrfache Weise untersuchen, nämlich einen Theil mit überschüfsiger Salzsäure behandeln, wo nur Hornbley zurückbleiben darf, das sich in 50 Theilen kochendem Wasser auflöset, die Auflösung mufs ungefärbt seyn, und darf mit eisenblausauerm Kali versetzt nicht blau gefällt werden; eine andere Probe kann durch Kohle reducirt werden, wo die Beimengungen nebst dem Bleykorn zurückbleiben, die dann insbesondere unterschieden werden können.

§. 530. Das auf oben besagte Weise entstandene, gut ausgewaschene Bleyhyperoxyd bildet ein dunkelbraunes oder flohfarbenes Pulver, welches geschmacklos, in Wasser unlöslich ist, dem Lichte ausgesetzt und erhitzt, eine Zersetzung erleidet, indem Sauer-

*) Dieser Sauerstoff kann nach *Kastner* an das Wasser übergehen, und damit ein Hydrogenhyperoxyd bilden (*Brandes* Archiv 17. B. S. 321).

**) Einige Chemiker betrachten den Mennig aus gelben und braunem Bleyoxyd innig gemengt, bestehend.

stoffgas frey wird, und eine mindere Oxydationsstufe zurück bleibt; verschiedene desoxydirende Körper entziehen selben den Sauerstoff, was öfters mit Feuererscheinung erfolgt, so z. B. mit Schwefel gerieben, oder in schwefligsaures Gas gebracht, daher es auch gebraucht wird, um schweflige Säure aus Gasgemengen zu trennen. — Mit Ammoniak übergossen bildet sich Wasser und salpetersaures Bleyoxyd; mit Salzsäure erhitzt entwickelt sich Chlor, und Hornbley bleibt zurück.

§. 531. Chlor und Bley vereinigen sich leicht, und zwar sowohl unmittelbar, als auch wenn Bleyoxyd mit Salzsäure, oder Bleysalze mit derselben, oder mit salzsauern Salzen in Berührung kommen; selbst mehrere Chloride und salzsaure Salze, z. B. Salmiak Kochsalz etc. werden durch Bleyoxyd auf nassem und trockenem Wege zersetzt, und Bleychlorid oder sogenanntes Hornbley gebildet, welches auch in der Natur, und zwar crystallisirt vorkömmt; die Salzsäure hat jedoch in der Kälte auf das Bley gar keine, und in der Wärme nur geringe Wirkung. Wie das Hornbley — sonst auch salzsaures Bleyoxyd genannt — aus Auflösungen gefällt wird, erscheint es als weifses, fein crystallinisches Pulver (*Lac plumbi*), welches einen süfslich zusammenziehenden Geschmack besitzt, sich in 50 Theilen kaltem, und 22 Theilen kochendem, in einem säurehältigen Wasser aber noch leichter, nicht aber im Weingeist und Ammoniak auflöst; aus der heifsen wässerigen Lösung setzen sich nach dem Erkalten glänzende 6seitige Nadeln oder Blättchen ab, die an der Luft unverändert bleiben, in der Hitze schmelzen, und nach dem Erkalten zu einer grauweifsen, durchscheinenden, hornähnlichen Masse gestehen, woher der Name; in offenen Gefäfsen stärker erhitzt, verdampft es zum Theil mit überschüssigem Chlor, während ein Theil mit gebildetem Bleyoxyd zurück bleibt. — Letzteres und Hornbley verbinden sich in mehreren Verhältnissen, die sich bei vielen Gelegenheiten bilden,

als: Wenn man basische Bleysalze mit salzsauern Salzen zersetzt, wenn man aufgelöstes Hornbley mit Ammoniak präcipitirt, wenn man viel Bleyoxyd mit Chloriden einer höhern Temperatur aussetzt. Eine solche Verbindung ist das Casselergelb, das durch Glühen von 10 Theilen Minium mit 1 Theil Salmiak erhalten wird.

§. 532. Von den Verbindungen des Bleyes mit einfachen Stoffen ist nur noch das Bleyjodid und Schwefelbley merkwürdig; ersteres, *Jodidum plumbi*, kann durch unmittelbare Verbindung, wie auch erhalten werden, wenn man eine Auflösung des essig- oder salpetersauern Bleyes mit einer wässerigen Solution des hydrojodsauern Kali so lange versetzt, als noch ein Niederschlag (dessen Bildung analog dem Quecksilberjodid (S. 709 vor sich geht) erfolgt, der dann vorsichtig ausgewaschen und getrocknet wird; selbes bildet ein schönes hochgelbes Pulver, oder auch crystallinische Blättchen, ist in kaltem Wasser nur sehr wenig, mehr in heifsem leichter in säurehältigen Flüfsigkeiten, in Aetzkali aber am leichtesten löslich, in der Hitze schmilzt es, wird dunkler, nach dem Erkalten wieder blässer; in neuern Zeiten ist es in Pulverform innerlich, und als Salbe mit Fett äufserlich als Arzneymittel angewendet worden.

Das Schwefelbley ist wichtig, da dieses gebildet wird, wenn Bleysalze mit gasförmig oder flüfsigem Schwefelwasserstoff (*Hahnemann*'sche Weinprobe S. 479) versetzt werden, wornach ein dunkelbrauner, später ganz schwarz werdender Niederschlag gefällt wird. In der Natur kömmt diese Verbindung als Bleyglanz gebildet und crystallisirt in Würfeln oder Octaedern von bleygrauer Farbe vor; sonst kann sie auch durch die Kunst unmittelbar, nämlich durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Bley erhalten werden, wodurch man eine graue, poröse Masse erhält, die durch Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen einen Metallglanz und crystallinische Textur annimmt, später schmilzt und sublimirt, in offenen Gefäfsen er-

hitzt, wird es gröfstentheils in schwefelsaures Bleyoxyd verwandelt, so auch durch Salpetersäure. Das Schwefelbley wird, durch Schmelzen bereitet, nach mehreren Pharmacopöen vorräthig gehalten, und als Pflasterzusatz verwendet.

§. 533. Unter den weitern Verbindungen des Bleyes ist wichtig:

a) Salpetersaures Bleyoxyd. Die Salpetersäure löst das Bley sehr leicht, selbst in verdünntem Zustande und ohne Anwendung künstlicher Wärme, nachdem es zuvor auf deren Kosten, und — bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure — unter Entwicklung von oxydirtem Stickgas, oxydirt wurde, auf; wendet man aber concentrirte Säure und Wärme an, so scheidet sich ein weifses Pulver ab, welches basisch salpetersaures Bleyoxyd ist. Die verdünnte Auflösung ist farbenlos, und setzt nach dem Abdampfen weifse *), mehr oder weniger durchsichtige octaedrische oder tetraedrische Crystalle von salpetersauerm Bleyoxyd, Bleysalpeter (*Nitras plumbi*, *Plumbum oxydatum nitricum*) ab, das auch durch Auflösen der Glätte, des Mennigs etc. in Salpetersäure (S. 821) erhalten werden kann, die Crystalle haben einen süfs-herben Geschmack, bleiben an der Luft unverändert, lösen sich in 8 Theilen kalten, und viel weniger heifsem Wasser auf, in höherer Temperatur schmelzen sie, und erleiden dann eine Zersetzung, indem Sauerstoff und salpetrige Säure entweichen, und gelbes Oxyd zurück bleibt; durch Alkalien, mehrere Säuren, und durch doppelte Wahlverwandtschaft wird es zerlegt. Mit Ammoniak versetzt, entstehen nach Verschiedenheit der Menge des Fällungsmittels dreyerley basische Salze, die weifs pulverig, im Wasser schwer löslich sind. Die Auflösung des neutralen salpetersauern Bleyoxydes dient in einigen Fällen als Reagens auf Schwefel-, Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff und organische Substanzen.

*) Von eingemengten salpetrigsauerm Bleyoxyd erscheinen sie gelb.

b) Schwefelsaures Bleyoxyd.

Die Schwefelsäure hat in verdünntem Zustande, selbst mit Hülfe der Wärme keine Wirkung auf das Bley, daher man bleyerne Gefäfse zum Concentriren der Schwefelsäure und anderer säuerlicher Flüfsigkeiten verwenden kann; selbst die concentrirte Schwefelsäure hat nur mit Hülfe der Siedhitze, unter Entbindung von schwefliger Säure, und Ausscheidung von Schwefel, Wirkung auf dieses Metall, wornach eine weifse Salzmasse zurück bleibt, von der das Wasser nur wenig aufnimmt; der gröfste Theil bleibt als schwefelsaures Bleyoxyd (*Sulfas plumbi, Plumbum oxydatum sulfuricum*), auch Bleyvitriol genannt, in Gestalt eines weifsen Pulvers zurück; — dieselbe Verbindung kömmt auch in der Natur crystallisirt vor; durch die Kunst entsteht sie immer bei unmittelbarem Zusammenkommen der Bestandtheile, wird aber häufig bei chemischen Operationen als Nebenproduct erhalten, weil man nämlich Säuren und andere Stoffe, um sie leichter aus ihren Verbindungen abzuscheiden, an Bleyoxyd vermög doppelter Wahlverwandtschaft bindet, und diese so entstandenen Bleysalze durch Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze (S. 439) zersetzt, wobei sich selbes gleichfalls in vorerwähnter Gestalt absondert; das natürliche findet sich in weifsen Octaedern oder Säulen crystallisirt vor; sonst ist selbes schwer, geschmacklos, im Wasser beinahe unlöslich, Säuren und mehrere Salzlösungen nehmen etwas von selbem auf; für sich geglüht schmilzt dieses Salz, und wird durch Glühen mit Kohle und kohlensauerm Kali zerlegt.

c) Phosphorsaures Bleyoxyd (*Phosphas plumbi, Plumbum phosphoricum*) ist in neuesten Zeiten als Arzneymittel in Anwendung gebracht worden; um selbes rein darzustellen, bereitet man sich zuerst Hornbley, indem man eine reine Bleyzuckerlösung durch aufgelöstes Kochsalz zersetzt, den erhaltenen Niederschlag mit kaltem Wasser aussüfst, ihn darauf in einer hinreichenden Menge destillirten kochendem Wasser auflöst, und dieser heifsen Auflösung so lange neutral ge-

machtes phosphorsaures Natron zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, den man auf ein Filtrum sammelt, mit heifsem Wasser gut auswäscht, dann trocknet und aufbewahrt. — Der Vorgang hierbei ist leicht zu erklären; es bildet sich nämlich vermög Tauschverbindung auflöslich salzsaures Natron, und unlöslich phosphorsaures Bleyoxyd; da letzteres leicht Doppelsalze bildet, so darf es nicht aus dem salpetersauern Bleyoxyd, sondern nur auf oben angezeigte Weise dargestellt werden, wie auch, um die Bildung eines basischen Salzes zu verhüten, die Lösung des Hornbleyes zu jener des phosphorsauern Natrons gegossen werden mufs. Das besagte Salz kann mit gehöriger Vorsicht auch dargestellt werden, wenn man die heifse Auflösung der gebrannten Knochen in Salpetersäure mit salpetersauerm Bleyoxyd (S. 439) versetzt; jedoch geschieht es oft, dafs Anfangs kein Niederschlag erfolgt, und sich später crystallinische Körner des Doppelsalzes absetzen.

Diese Verbindung bildet ein weifses, geschmackloses, im Wasser und Weingeist unlösliches Pulver, das in der Hitze schmilzt und dann crystallinisch erkaltet; von der Salpetersäure und von Aetzkalilösung wird es aufgenommen; Ammoniak entzieht ihm nur zum Theil die Säure, und hinterläfst ein basisches Salz; Kohle reducirt es in der Hitze (S. 431) nur schwierig.

d) Kohlensaures Bleyoxyd (*Carbonas plumbi*, *Plumbum carbonicum*, *Carbonas plumbicus*, *Cerussa*, *Magisterium plumbi*). Diese Verbindung kömmt in der Natur als Weifsbleyerz gebildet vor, und wird schon seit dem 15. Jahrhunderte fabrikmässig bereitet, scheint jedoch schon dem *Dioscorides* und *Plinius* bekannt gewesen zu seyn. Das Bleyoxyd zieht, wie unter dessen Eigenschaften angeführt, an der Luft Kohlensäure an, und nimmt solche leicht auf, wenn Bleysalze durch kohlensaure Alkalien zersetzt werden, was sowohl mit den löslichen als unlöslichen Bleysalzen, z. B. dem schwefelsauern Bley mit kohlensauerm Am-

moniák erfolgt; im Grofsen werden jedoch spiralförmig, oder sonst in Winkel gebogene Bleyplatten den sich aus Essig, oder in der sauern Gährung begriffenen Substanzen — die sich gewöhnlich in Töpfen befinden — entwickelnden Dämpfen ausgesetzt, durch welche das Metall oxydirt und zum Theil in kohlen-, zum Theil in essigsaures Bleyoxyd verwandelt wird, welch letzteres in dem sogenannten Schieferweifs enthalten, aber während dem Schlämmen vom Wasser aufgenommen wird, ersteres aber zurückbleibt; oder man zersetzt aufgelöstes basisch essigsaures Bleyoxyd durch hinein geleitetes kohlensaures Gas, wo sich kohlensaures Bleyoxyd niederschlägt, neutrales essigsaures Bleyoxyd aber aufgelöst bleibt (siehe 1. Band S. 184 u. s. w. wo das Verfahren umständlicher angegeben, und auch die verschiedenen Sorten des Bleyweifses angeführt sind). Seltener wird Bleyglätte mit Digestivsalz oder mit Kochsalz und Wasser der Luft ausgesetzt, während welchem Anfangs Hornbley gebildet, im ersten Falle Kali, von letzterm aber Natron ausgeschieden wird, das sonach Kohlensäure aus der Atmosphäre anzieht, und wieder eine Zersetzung des Hornbleyes veranlafst, das sonach in Bleyweifs übergeht, und das neugebildete Koch- oder Digestivsalz sich im Wasser auflöst; um die Operation noch mehr zu beschleunigen, wird in die mit Wasser zu einem dünnen Brey angerührte Mengung Kohlensäure geleitet. Noch weniger findet die Methode Anwendung, essig-, salpeter- oder schwefelsaures Bleyoxyd, oder auch Hornbley mit kohlensauerm Natron oder Ammoniak, erstere zwey im aufgelösten Zustande, letztere zwey Bleysalze aber mit den flüfsigen kohlensauern Alkalien in Berührung gebracht, zu zersetzen, da man, wie auch im 1. Bande S. 186 in der Anm. gesagt, ein Product — neutrales kohlensaures Bleyoxyd — erhält, das als Farbmaterial minder beliebt ist, weil es weniger decken soll, während jenes, durch Einwirkung der Essigdämpfe auf das Bley eine basische Verbindung ist, und als An-

machtes phosphorsaures Natron zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, den man auf ein Filtrum sammelt, mit heifsem Wasser gut auswäscht, dann trocknet und aufbewahrt. — Der Vorgang hierbei ist leicht zu erklären; es bildet sich nämlich vermög Tauschverbindung auflöslich salzsaures Natron, und unlöslich phosphorsaures Bleyoxyd; da letzteres leicht Doppelsalze bildet, so darf es nicht aus dem salpetersauern Bleyoxyd, sondern nur auf oben angezeigte Weise dargestellt werden, wie auch, um die Bildung eines basischen Salzes zu verhüten, die Lösung des Hornbleyes zu jener des phosphorsauern Natrons gegossen werden mufs. Das besagte Salz kann mit gehöriger Vorsicht auch dargestellt werden, wenn man die heifse Auflösung der gebrannten Knochen in Salpetersäure mit salpetersauerm Bleyoxyd (S. 439) versetzt; jedoch geschieht es oft, dafs Anfangs kein Niederschlag erfolgt, und sich später crystallinische Körner des Doppelsalzes absetzen.

Diese Verbindung bildet ein weifses, geschmackloses, im Wasser und Weingeist unlösliches Pulver, das in der Hitze schmilzt und dann crystallinisch erkaltet; von der Salpetersäure und von Aetzkalilösung wird es aufgenommen; Ammoniak entzieht ihm nur zum Theil die Säure, und hinterläfst ein basisches Salz; Kohle reducirt es in der Hitze (S. 431) nur schwierig.

d) Kohlensaures Bleyoxyd (*Carbonas plumbi*, *Plumbum carbonicum*, *Carbonas plumbicus*, *Cerussa*, *Magisterium plumbi*). Diese Verbindung kömmt in der Natur als Weifsbleyerz gebildet vor, und wird schon seit dem 15. Jahrhunderte fabrikmässig bereitet, scheint jedoch schon dem *Dioscorides* und *Plinius* bekannt gewesen zu seyn. Das Bleyoxyd zieht, wie unter dessen Eigenschaften angeführt, an der Luft Kohlensäure an, und nimmt solche leicht auf, wenn Bleysalze durch kohlensaure Alkalien zersetzt werden, was sowohl mit den löslichen als unlöslichen Bleysalzen, z. B. dem schwefelsauern Bley mit kohlensauerm Am-

moniak erfolgt; im Grossen werden [illegible]
mig, oder sonst in Winkel gebogene [illegible]
sich aus Essig, oder in der sauern [illegible]
nen Substanzen — die sich [illegible]
finden — entwickelnden Dämpfen [illegible]
welche das Metall oxydirt [illegible]
zum Theil in essigsaures [illegible]
welch letzteres in dem [illegible]
enthalten, aber während [illegible]
ser aufgenommen wird. [illegible]
oder man zersetzt [illegible]
oxyd durch hinein [illegible]
sich kohlensaures [illegible]
sigsaures Bleyoxyd [illegible]
S. 184 u. s. w. wo [illegible]
gegeben, und auch [illegible]
weisses angeführt sind. [illegible]
stivsalz oder mit [illegible]
während [illegible]
sten Falle Kali, [illegible]
den wird, das [illegible]
anzieht, und [illegible]
anlafst, das [illegible]
gebildete Koch- [illegible]
um die Operation [illegible]
die mit Wasser [illegible]
gung Kohlensäure [illegible]
Methode [illegible]
felsaures [illegible]
sauerm [illegible]
[illegible] Zustande [illegible]
den [illegible]
bracht, [illegible]
S. 185 [illegible]
kohlensaures [illegible]
minder [illegible]
rend [illegible]
das [illegible]

[illegible] findet [illegible]
[illegible] schwe[illegible]
[illegible] mit kohlen[illegible]
[illegible] zwey im [illegible]
[illegible] aber [illegible]
[illegible] Berührung [illegible]
[illegible] auch im 1. Bar[illegible]
[illegible] — neutr[illegible]
[illegible] als Farbmate[illegible]
[illegible] decken soll, [illegible]
[illegible] Essigdämpfe [illegible]
[illegible] ist, und [illegible]

streichmaterial vorgezogen wird. Zum chemisch pharmaceutischen Gebrauche wird jedoch am zweckmässigsten reine Bleyzuckerlösung durch aufgelöste, reine, kohlensaure Alkalien, besonders wässerigen Salmiakgeist (S. 550) zersetzt, und der wohl ausgewaschene Niederschlag als reines kohlensaures Bleyoxyd aufbewahrt.

Auf letzt angeführte Weise dieses Salz erhalten, bildet es ein weifses, schweres, bröckliches, abfärbendes, geschmackloses, im Wasser unlösliches Pulver, das in höherer Temperatur die Kohlensäure und so auch durch Hinzukommen von Säuren fahren läfst, in welch ersterm Falle Bleyoxyd zurückbleibt, im letztern aber neue Salze gebildet werden; mit Kohle geglüht wird es reducirt.

Das käufliche Bleyweifs bildet eine weifse, schwere, zusammenhängende, zerreibliche Masse, die entweder in viereckigen Tafeln oder in Kegelform vorkömmt, und in den übrigen Eigenschaften mit dem Obigen überein stimmt; da die im Handel vorkommende Waare gewöhnlich Schwerspath, Gyps und Kreide beigemengt enthält, so ist solche um so weniger zum pharmaceutischen Gebrauche geeignet, je gröfser der Gehalt*) an fremden Beimengungen ist, demnach man beim Einkaufe derselben sowohl auf die schöne weifse Farbe, besondere Schwere und ihre vollkommene Auflöslichkeit in Salpetersäure, endlich auch darauf zu sehen hat, dafs es mit Kohle geglüht, nur ein Bleykorn hinterlassen darf.

Um es zu untersuchen, löset man solches in verdünnter Salpeter- oder Essigsäure auf, wo der vorhandene Gyps und Schwerspath zurückbleiben; da sich der Kalk von zugleich beigemengt gewesener Kreide mit auflöset, so mufs man, um den Gehalt an letzterer auszumitteln und das Bley zu entfernen, die Auflösung mit eisenblausauerm Kali zersetzen, und mit kohlensauerm Kali präcipitiren, wo nun kohlensaurer Kalk gefällt wird. Oft ist der unlösliche Rückstand auch schwefelsaures Bleyoxyd, der gut ausgewaschen, mit Schwefelwasserstofflüfsigkeit übergossen, schwarz wird.

*) Siehe defshalb *Buchners* Repertorium für Pharmacie 38. Band S. 125.

e) Auch das eisenblausaure Bleyoxyd, gewöhnlich Cyanbley (*Plumbum hydrocyanicum*, *Cyanuretum plumbi*) genannt, wurde in neueren Zeiten als Arzneymittel versucht, welches erhalten wird, wenn man eine Bleyzuckerlösung mit gelöstem eisenblausauerm Kali zersetzt, und den hierdurch gebildeten Niederschlag auswäscht und trocknet. Es bildet ein weifses, im Wasser unlösliches, in der Hitze zersetzbares Pulver.

Vom essigsauern Bleyoxyd wird unter den essigsauern Salzen, von den andern Bleypräparaten im 4. Bande die Rede seyn.

7. *Kadmium.*

§. 534. Das Kadmium, auch Melinum (*Cadmium*) seit 1807 bekannt, von *Hermann* und *Strohmeyer* aus den Zinke abgeschieden, ist in doppelter Beziehung merkwürdig, denn es macht einen Begleiter der schlesischen Zinkerze, und zwar sowohl des Galmeys, als der Zinkblende aus, und ist auch in dem hieraus gewonnenen Metalle, und dem durch Verbrennen desselben dargestellten Zinkoxyde zu einigen Procenten enthalten; andererseits wird auch das schwefelsaure Kadmiumoxyd als Arzneymittel angewendet.

Um das Zink vom Kadmium zu befreyen, wird, wie auch später noch vorkömmt, das unreine Zink oder dessen Oxyd in Schwefelsäure aufgelöst, so, dafs letztere etwas vorwaltet, und nun in diese Auflösung Schwefelwasserstoffgas geleitet; der hierdurch entstandene gelbe Niederschlag, welcher Schwefelkadmium ist, wird darauf ausgewaschen, in concentrirter Salzsäure mit Hülfe der Wärme aufgelöst — was unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff erfolgt — die überschüfsige Säure durch Abdampfen entfernt, das nun zurück bleibende salzsaure Kadmiumoxyd aber wieder im Wasser gelöst, welcher Auflösung jetzt kohlensaures Ammoniak in geringem

Uebermafse zugesetzt wird, um das etwa beigemengt gewesene Kupfer oder Zink wieder aufzulösen; hierdurch wird abermals ein Niederschlag erfolgen, der jetzt aber kohlensaures Kadmiumoxyd ist, das mit reinem Kienrufs gemengt, und aus einer irdenen Retorte erhitzt, das metallische Kadmium liefert.

Selbes hat eine dem Zinn zukommende Farbe, starken Metallglanz, ein dichtes Gefüge, faserigen Bruch, ist weich, biegsam, dehn- und streckbar, etwas abfärbend, und besitzt ein specifisches Gewicht = 8,677. An der Luft verliert es nur wenig von seinem Glanz, schmilzt vor dem Glühen, läfst sich, in verschlossenen Gefäfsen stärker erhitzt, überdestilliren, in Berührung der Luft erhitzt, brennt es unter Verbreitung eines braungelben, geruchlosen Rauches, der sich an kältere Körper als ein hell- oder auch dunkelbraunes, geschmackloses Pulver absetzt, welcher das Kadmiumoxyd ist, und das als Hydrat, wenn es nämlich aus Salzauflösungen durch Alkalien gefällt wurde, weifs erscheint, sich übrigens unlöslich, unschmelzbar, wie auch feuerbeständig zeigt, aber durch Kohle leicht zu reduciren, und in Säuren auflöslich ist, womit es Salze gibt, die durch Alkalien und durch eisenblausaures Kali weifs, durch Schwefelwasserstoff gelb, durch Zink aber das Kadmium regulinisch gefällt wird; kohlensaures Ammoniak bringt in den Salzlösungen gleichfalls einen Niederschlag hervor, der aber, wenn die Flüfsigkeit neutral war, nicht wieder aufgelöst wird.

§. 535. Die Salpetersäure löst das Kadmium leicht auf, die Auflösung ist ungefärbt und liefert nach dem Abdampfen zerfliefsliche, und daher leicht lösliche nadelförmige Crystalle; die Salz- und Schwefelsäure löset dasselbe, besonders durch Wärme unterstützt, unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf; das salzsaure Kadmiumoxyd setzt nach dem Abdampfen kleine Prismen ab, die in warmer Atmosphäre verwittern, in der Hitze schmelzen, und sich als Kadmiumchlorid sublimiren lassen; das schwefelsaure

Kadmiumoxyd (*Sulfas cadmii*) kann sowohl durch Auflösen des Metalls in verdünnter Schwefelsäure mit Hülfe der Wärme — welche vermög partieller Wasserzersetzung, sohin unter Oxydation des Kadmiums und Ausscheidung von Hydrogengas erfolgt — wie auch durch Zersetzung des auf vorbeschriebene Weise dargestellten kohlensauern Kadmiums mittelst verdünnter Schwefelsäure dargestellt werden, wornach man die gehörig neutralisirte und filtrirte Auflösung bis zum Crystallisationspuncte in einem porzellänenen Gefäfse abdampft, dann die sich abgesetzten Crystalle sammelt und trocknet.

Dieses Salz bildet ungefärbte, durchsichtige, rechtwinklige Prismen, die einen unangenehmen zusammenziehenden Geschmack besitzen, an der Luft nur wenig verwittern, sich im Wasser leicht auflösen lassen, in der Wärme ihr Crystallwasser, ohne darin zu schmelzen, verlieren, bei stärkerer Hitze wird ein Theil der Säure verflüchtiget, und es bleibt schwer löslich basisch schwefelsaures Kadmiumoxyd zurück.

Unrein ist dieses Präparat, wenn es keine weifse Farbe besitzt, sich im Wasser unvollständig auflöset; wenn kohlensaures Ammoniak vom gefällten Niederschlage wieder etwas auflöset, welches Kupfer oder Zink seyn kann, oder derselbe nicht weifs ist; dann, wenn Schwefelwasserstoffgas darin einen mehr ins Schwärzlicht gehenden Niederschlag hervorbringt, welches auf Eisen deuten würde.

Zersetzt man Kadmiumsalze mit kohlensauern Alkalien, so fällt kohlensaures Kadmium als ein weifses unlösliches Pulver heraus.

§. 536. Schwefel und Kadmium verbinden sich unmittelbar, wie auch auf nassem Wege, nämlich durch Zersetzung der Kadmiumsalze mittelst Schwefelwasserstoff; der gelbe pulverige Niederschlag senkt sich bald nieder, und ist von dem Schwefelarsenik, dem er im äufsern Ansehen gleicht, dadurch verschieden, dafs er in Aetzammoniak unlöslich, feuerbeständig, in concentrirter Salzsäure ohne Absetzung von Schwefel löslich ist.

8. *Zink.*

§. 537. *Albert v. Ballstädt* scheint im 13. Jahrhunderte dieses Metall — vormals *Spiauter* genannt — schon gekannt zu haben, allein genauer wurde es von *Paracelsus* im 16. Jahrhunderte unter dem Namen Zink (*Zincum*) beschrieben; selbes kömmt ziemlich verbreitet und vorzüglich oxydirt, vererzt, dann in weiterer Verbindung (1. B. S. 95) vor; dessen Erze sind es, die schon seit ältern Zeiten den orientalischen Völkern, besonders den Griechen und Chinesen bekannt waren, da sie selbe zur Darstellung des Messings benützten. Aus seinen Erzen, besonders aus dem Galmey und der gerösteten Blende wird es hüttenmännisch durch Ausschmelzen in grofsen conischen verschlossenen Tiegeln, die im Boden durchlöchert, mit einer eisernen Röhre versehen sind, und die aufserhalb des Ofens in ein zum Theil mit Wasser gefülltes Gefäfs reichen, oder in Röhren, einer Art irdener Retorten, in sogenannten Muffelöfen, wie auch zum Theil als Nebenproduct beim Ausschmelzen zinkhältiger Bley- und Kupfererze gewonnen, was im 1. Bande S. 190 u. s. f. näher beschrieben, wo auch die verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten Zink angeführt sind. War das Zink kadmiumhältig, so sind die zuerst übergehenden Dämpfe Kadmium, das sonach besonders aufgefangen werden kann.

Das im Handel vorkommende Zink enthält oft andere Metalle, besonders Kupfer, Bley, Eisen und Arsenik, zuweilen auch Kohle beigemengt; um es sonach hiervon zu reinigen, kann man es entweder einer Destillation aus irdenen Retorten mit angelegten, zum Theil mit Wasser versehenen Vorlagen, oder besser nachfolgender Behandlung unterwerfen: Man bringt dasselbe in einem geräumigen Tiegel zum Schmelzen, setzt nun demselben etwas Schwefelblumen unter häufigem Umrühren, dann auch ein Stückchen Talg zu; die sich hierauf bildenden Schlacken werden abgenommen, und neuer Schwefel; und nach Bedarf, Talg so

lange zugesetzt, als sich noch dergleichen Schlacken bilden; denn da das Zink mit dem Schwefel unmittelbar nur schwierig in Verbindung geht, leicht aber die vorhandenen andern Metalle, so bilden sich Sulfuride, die sonach abgenommen werden können; der Talg hindert die Oxydation des Zinkes, jedoch kann nur schwierig das Zink, besonders aber vom Kadmium ganz befreyt werden; um sonach auch dieses — Falls es nöthig seyn dürfte — gänzlich zu entfernen, mufs man, wie bei Darstellung des letzt benannten Metalles angegeben, das erstere in verdünnter Schwefelsäure auflösen, und bei vorwaltender Schwefelsäure so lange Hydrothiongas durchleiten; bis kein Niederschlag mehr erfolgt, die klar abgegossene Flüfsigkeit nun mit kohlensauerm Kali oder Natron zersetzen, den neuerlich erhaltenen Präcipitat gut auswaschen, mit $\frac{1}{8}$ Kohlenpulver gemengt aus einer gut beschlagenen irdenen Retorte, wie oben angegeben, einer Reduction unterwerfen.

§. 538. Das Zink besitzt eine bläulicht-weifse Farbe, bedeutenden Glanz, ein strahlig blätteriges Gefüge, ist mittelmäfsig hart, spröde, läfst sich nicht biegen, sondern springt mit crystallinischem Bruche ab; läfst sich auch nicht leicht feilen, da es sich an die Feile anhängt und diese verstopft; reines Zink läfst sich jedoch bei gewöhnlicher Temperatur zu Blättchen schlagen, ohne zu bersten, wobei dessen Dichtheit, welche beim geschmolzenen Metalle = 6,588 ist, vermehrt wird, und dann bis 7,210 gebracht werden kann; das gewöhnlich käufliche Zink ist aber nicht so geschmeidig, da es diese Eigenschaft erst bei der Temperatur des siedenden Wassers annimmt; wird es aber über + 250° R. erhitzt, so ist es wieder so spröde, dafs es sich leicht pulvern läfst; an trockener Luft verliert es blofs seinen Glanz, unter Gegenwart des Wassers überzieht es sich, besonders aber wenn es unrein ist, mit einem grauen harten Häutchen, welches fest dem Metalle anhängt; im Wasser erleidet es nur dann eine Veränder-

ung, wenn man fein zertheiltes Zink längere Zeit mit selbem in Berührung läfst, rasch erfolgt die Oxydation, wenn Wasser mit dem glühenden Zink oder zugleich ein anderes Metall mit selbem und Wasser in Berührung kömmt; bei + 290° R. schmilzt es vor dem Glühen, und crystallisirt bei langsamen Abkühlen in vierseitigen Säulen oder flachen Nadeln; in verschlossenen Gefäfsen bei der Weifsglühhitze läfst sich das Zink verflüchtigen und überdestilliren. Wird Zink unter Luftzutritt bis zum Schmelzen erhitzt, und läfst man es diesem ausgesetzt, so verwandelt sich sämmtliches Metall in ein graues Pulver, welches man Zinkasche oder Zinksuboxyd heifst, das in Säuren, wie die übrigen Suboxyde in Oxyd und Metall zerfällt; wird aber das Zink bis zum Glühen unter Einfluss der atmosphärischen Luft erhitzt, so verbrennt es, indem es in Dampf (S. 104) verwandelt wird, mit bläulichtweifser Flamme und verwandelt sich in die sogenannten Zinkblumen, die sich an kältere Körper wieder ansetzen. Die meisten wässerigen Säuren lösen dieses Metall unter Hydrogengasentwicklung, sohin unter vorhergegangener Oxydation auf.

Die Reinheit ergibt sich zwar aus den angeführten Eigenschaften, insbesondere aber, dafs es sich in Salpetersäure gänzlich auflösen, und auch mit überschüssig digerirtem Zink kein dunkelfarbiges Pulver sich abscheiden soll; ferner darf in der Auflösung schwefelsaures Natron keinen Niederschlag von Bley herrührend, wie auch Schwefelwasserstoff in der schwach säuerlichen Flüfsigkeit keinen gelben Präcipitat verursachen, der entweder Schwefelarsenik oder Kadmiumsulfurid seyn könnte, welch ersterer sich in flüfsigem Ammoniak, letzteres aber nicht auflösen läfst; ist er braun, so kann dieses von Kupfer herrühren; eisenblausaures Kali darf nur einen weifsen, nicht aber einen blauen Niederschlag, welcher Eisen anzeigen würde, hervorbringen; endlich soll das sich bei Auflösung des Metalls in Salzsäure entwickelnde Gas nur reines Hydrogen, sonach geruchlos und ohne weitere Reaction seyn.

Zink und Sauerstoff.

§. 539. Man unterscheidet von beiden Stoffen folgende Verbindungen:

a) Das Suboxyd, welches sich, wie oben gesagt, bildet, wenn Zink längere Zeit der Luft und Wasser ausgesetzt, oder wenn selbes unter Luftzutritt schmelzend erhalten wird, dessen Beschaffenheit sonach schon oben erwähnt wurde.

b) Das Oxyd, gewöhnlich Zinkblumen, auch philosophische Wolle (*Oxydum seu Magisterium zinci*, *Zincum oxydatum album*, *Flores zinci*, *Lana philosophica*, *Calx zinci*) genannt, welches mit etwas Eisen- und Manganoxyd als Rothzinkerz in der Natur gebildet vorkömmt, und sich beim Rösten der Zinkerze oder Ausschmelzen des Metalls, wie auch bei der Messingfabrication bildet, und dann aus den betreffenden Hütten, und zwar auf letzterwähnte Art erhalten, als *Tutia alexandrina*, *Cadmia fornacum*, Tutia, grauer Ofenbruch; auf erstere zwey angeführten Arten erhalten, aber als viel reiner *), demnach auch als eine weifse, lockere Masse: weifses Nichts (*Nihilum album*, *Pompholyx*) genannt, in Handel gesetzt wird, von welchem als eine pharmaceutische Waare im 1. Bande S. 193 u. s. w., wie auch von dem vormals gebrauchten Galmey die Rede war; das aus dem reinen Zink dargestellte Oxyd wurde zuerst von *Hellot* 1735 beschrieben und als Arzneymittel eingeführt, welches Verfahren auch in der österreichischen Pharmacopöe aufgenommen wurde; nach selber wird eine beliebige Menge besagten Metalls in einem geräu-

*) Das weifse Nichts, und auch die Tutia können den gröfsten Theil des im Zink enthaltenden Kadmiums, jedoch im oxydirten Zustande besitzen, denn beim Erhitzen oder Rösten kadmiumhältiger Zinkerze wird zuerst das Kadmium in Gestalt eines braunen Dampfes ausgeschieden, während erst später Zinkoxyd sich verflüchtiget.

migen bedeckten Tiegel bei starkem Feuer zum Schmelzen gebracht, der Deckel hierauf abgenommen, damit selbes in Flammen ausbreche, wornach das sich gebildete Oxyd mit einem eisernen Löffel abgenommen, und so lange damit fortgefahren wird, bis alles Zink oxydirt ist, welches Oxyd durch wiederholtes Auswaschen von allen anhängenden Metalltheilchen befreyt, dann aufbewahrt wird.

Hierbei ist zu bemerken:

a) Der hierzu verwendete Tiegel muſs hoch, geräumig, und nur bis auf den 10. Theil Inhalt mit gereinigtem Zink angefüllt werden.

b) Der Tiegel muſs schief in den Windofen und so gestellt werden, daſs selber an den Rand des Ofens anliegt.

c) Der Inhalt des Tiegels muſs bis zum Glühen erhitzt werden, ehe man denselben öffnet, worauf sogleich, besonders, wenn man das an der Oberfläche befindliche Häutchen abnimmt, das Zink in Flamme ausbricht.

d) Beim Herausnehmen des Zinkoxydes, welches öfters mit einem langen Löffel geschehen muſs, damit der Luftzutritt nicht verhindert werde, ist darauf zu sehen, daſs kein Kohlenstaub, welcher selbes verunreinigen würde, in den Tiegel komme; hat man etwas Metall mitgenommen, so ist dieses in den Tiegel zurück zu bringen.

e) Hört das Zink zu brennen auf, so muſs nebst Vermehrung des Feuers auch alles Oxyd zurückgezogen werden, um der atmosphärischen Luft wieder Zutritt zu verschaffen.

f) Alles indessen in einem Mörser gesammelte Zinkoxyd wird mit Wasser zerrieben, letzteres, nachdem sich die schwereren Theile abgesetzt haben, abgegossen, und so dasselbe durch Schlämmen von dem etwa dabei befindlichen metallischen Zinke befreyet, oder dasselbe durch neues Glühen in einem reinen offenen Tiegel unter öfterm Umrühren gleichfalls (wie auch das vorhandene gekohlte Zink) oxydirt.

g) Das Trocknen des gewaschenen Oxydes muſs bei einer etwa 35 — 40° R. betragenden Wärme, die Aufbewahrung in mit passenden Stöpseln versehenen Gefäſsen geschehen, um den Zutritt der Luft abzuhalten.

§. 540. Der Vorgang der Bildung des Zinkoxydes

beruht auf dem bereits oben Gesagten; wird nämlich das in Rede stehende Metall bis zum Glühen erhitzt, so geht es in Dampfform über, aber in dieser Periode zieht es den Sauerstoff der Luft an, verbrennt, d. h. oxydirt sich, setzt sich zum Theil an die Wände des Tiegels ab, zum Theil hält es sich längere Zeit im Laboratorium schwebend, welche Antheile besonders aufgefangen, die so benannte philosophische Wolle (*Lana philosophica*) darstellen. — Die meisten Pharmacopöen lassen dieses Präparat auf gleiche Weise, nur mit wenigen Abänderungen, wie z. B. mit Aufsetzung eines zweyten Tiegels, ohne dafs aber der Zutritt der atmosphärischen Luft gehindert werden darf, bereiten; das neueste preufsische Dispensatorium gibt zu dessen Darstellung noch eine zweyte Vorschrift, und nennt das nach selber bereitete Oxyd *Zincum oxydatum via humida paratum*, auf nassem Wege bereitetes Zinkoxyd; nach selber werden 9 Theile getrocknetes schwefelsaures Zinkoxyd und 1 Theil gereinigter Salpeter mitsammen gemengt, in einem Tiegel einer Glühhitze so lange ausgesetzt, bis eine herausgenommene, im Wasser aufgelöste Probe mit Galläpfeltinctur und Aetzammoniakflüfsigkeit versetzt, einen weifslichten, nicht aber gefärbten Niederschlag gibt, wornach man die Masse herausnimmt, in 10 Theilen heifsem Wasser auflöset, die Auflösung einige Zeit stehen läfst, dann filtrirt, und so lange kohlensaures Kali zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, der gut ausgewaschen, getrocknet und neuerdings geglüht wird, bis alle Kohlensäure entwichen ist, wornach man selben in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt.

§. 541. Der Zweck des Glühens mit Salpeter ist, das im schwefelsauern Zinkoxyd gewöhnlich noch vorhandene schwefelsaure Eisenoxydul höher zu oxydiren, und dann als basisches Salz abzuscheiden, was jedoch nur durch anhaltendes Glühen erfolgt. Mehrere Chemiker haben sich bemüht, ein reines Zinkoxyd auf nassem Wege darzustellen, und zwar indem man ent-

weder Zink in verdünnter Schwefelsäure, oder Zinkvitriol in destillirtem Wasser auflöset, in die mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Auflösung dann Hydrothiongas leitet, um das vorhandene Kupfer, Bley und Kadmium, und endlich auch um das Eisen und Mangan zu entfernen, etwas flüfsiges Chlor (nach *Herrmann* minder zweckmässig Chlorkalk) zusetzt, Alles einige Zeit offen stehen läfst, selbe darauf mit reinem Zinkoxyd digerirt, oder mit etwas Kalilauge fällt, bis der Niederschlag ganz weifs erscheint, oder man scheidet das Eisen durch Galläpfeltinctur ab (in welch letzterm Falle aber das Salz durch geglüht werden mufs, um die organischen Theile zu zerstören), filtrirt nun neuerdings, stellt durch Abdampfen und durch Crystallisiren reinen Zinkvitriol dar, zersetzt diesen erst im aufgelösten Zustande mit kohlensauerm Natron, und glüht den gebildeten Niederschlag.

Wird eine Auflösung des reinen Zinkvitriols mit kohlensauerm Natron zersetzt, so bildet sich vermög doppelter Wahlverwandtschaft schwefelsaures Natron, das aufgelöst bleibt, und basisch kohlensaures Zinkoxydhydrat, das unter Entwicklung der nicht in Verbindung gegangenen Kohlensäure — oder Falls die Lauge concentrirt war, unter Bildung von sauerm kohlensauerm Zinkoxyde, das in der Auflösung bleibt, aber durch Erhitzen oder längeres Aussetzen an die Luft verändert wird — zu Boden fällt; dieses ausgewaschen, wird nach einigen Pharmacopöen unter obigem Namen vorräthig gehalten; beim Glühen verliert es die Kohlensäure und das Wasser, wornach Zinkoxyd, obgleich selten rein, zurückbleibt, denn hat man nicht genug Fällungsmittel zugesetzt, so enthält der Niederschlag basisch schwefelsaures Zinkoxyd, welches sich durch Auswaschen nicht entfernen läfst; hat man von selbem zu viel zugesetzt, so ist das Zinkoxyd natronhältig, welches nur durch längeres Glühen und Auslaugen mit Wasser hiervon befreyt werden kann. Da

das kohlensaure Kali meist Kieselsäure enthält, so liefert es ein minder reines Präparat, so auch Aetzkali, welches im Ueberschufs angewendet, auch Zinkoxyd aufnimmt, Ammoniak fällt ein basisch dreyfaches Salz aus Zinkoxyd, Schwefelsäure und Ammoniak bestehend (*Schindler* in *Buchners* Repertorium 31. B. S. 20 und *Geigers* Magazin 36. B. S. 74); die Darstellung dieses Präparates auf pyrochemischem Wege ist bei Anwendung eines reinen Metalls immer schon der geringern Umständlichkeit wegen vorzuziehen, besonders da das Präparat viel lockerer und auch weifser ausfällt; oder man bereitet sich eine salpetersaure Zinkoxydauflösung, reiniget diese durch Digestion mit Ueberschufs an Zink von den andern Metallen, und vom Eisen durch Galläpfeltinctur, dampft es ab, und glüht das Salz anhaltend, so bleibt ebenfalls reines Zinkoxyd zurück.

§. 542. Das Zinkoxyd bildet ein weifses, leichtes, lockeres Pulver, das geruch- und geschmacklos ist, an der Luft nur sehr langsam Kohlensäure anzieht, vom Wasser nicht aufgenommen wird, bildet aber aus den Salzen gefällt, ein weifses voluminöses Hydrat; einer Glühhitze ausgesetzt, wird es gelb *), nach dem Erkalten aber wieder weifs, schmilzt nur bei sehr starker Hitze zu einem gelben Glase, und ist noch schwieriger zu verflüchtigen; von Säuren wird es leicht aufgenommen und bildet dann Salze, auch mit den Alkalien vereiniget es sich, demnach der aus Salzen durch selbe gefällte Niederschlag bei einem Ueberschufs an Fällungsmittel wieder aufgelöst wird.

*) Ueber das Gelbwerden des Zinkoxydes hat man verschiedene Ansichten, nämlich man hält solches entweder für eine Eigenschaft desselben, die es mit andern Oxyden gemein hat, oder man schreibt es der Gegenwart eines Metalls, und zwar von Mangan, Uran, Kadmium, oder einer andern noch unbekannten Beimischung zu, oder glaubt, das Oxyd ziehe noch Sauerstoff an, den es während dem Erkalten wieder fahren läfst.

Die Reinheit des Zinkoxydes ergibt sich aus den angeführten Eigenschaften, insbesondere durch die weifse Farbe und die gänzliche Auflöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure ohne Gasentwicklung; fehlerhaft ist es sonach, wenn es eine gelb- oder bräunlichte Farbe besitzt, nicht locker, sondern grobpulverig ist, sich in verdünnter Schwefelsäure mit Aufbrausen oder Entwicklung von Hydrogengas von beigemengt gewesenen metallischem Zink auflöset, oder einen Rückstand hinterläfst, welcher entweder schwefelsaures Bleyoxyd oder gekohltes Zink ist, wenn die Auflösung gefärbt erscheint, sonach mit eisenblausauerm Kali oder Schwefelwasserstoffflüfsigkeit versetzt, einen gefärbten Niederschlag oder die salpetersaure Auflösung mit Aetzkalilauge im Ueberschufs versetzt, etwas ungelöst bleibt, was vorzüglich erdige Beimengungen, als Kreide, Bittererde, Gyps etc. anzeigen würde, womit öfters das käufliche Zinkoxyd verfälscht oder verunreiniget vorkömmt, ferner wenn letztbesagte Solution mit salpetersauerm Baryt einen Niederschlag hervorbringt, wornach das Präparat mit basisch schwefelsauerm Zinkoxyd vermengt wäre; endlich darf es geglüht, nichts Gasförmiges ausstossen, mufs nach dem Erkalten wieder weifs werden und dem damit digerirten Wasser nichts mittheilen.

c) Zinkhyperoxyd. Selbes bildet sich durch Zusammenkommen des Zinkoxydhydrates mit oxygenirtem Wasser, und stellt ein weifses, unlösliches, durch Einflufs der Luft und Wärme zersetzbares Pulver dar.

§. 543. Die übrigen binären Verbindungen des Zinkes sind minder pharmaceutisch merkwürdig, daher nur folgende ihrer anderweitigen chemischen Beziehung wegen erörtert werden:

a) Zink und Chlor. Beide Stoffe verbinden sich unmittelbar, und zwar mit Feuererscheinung, wie auch mittelbar, indem man Zink in wässeriger Salzsäure auflöset, was mit Hydrogengasentwicklung erfolgt; die Auflösung enthält nach der gewöhnlichen Vorstellung salzsaures Zinkoxyd, nach *Berzelius* aber Zinkchlorid, ist farbenlos, setzt nach dem Abdampfen eine fast uncrystallisirbare, zerfliefsliche Salzmasse ab, die sich im Wasser, Weingeist und Aether

wieder leicht auflöset, noch Zinkoxyd aufnimmt, und eine basische Verbindung liefert, in der Hitze schmilzt, dann Wasser und etwas Salzsäure entwickelt, nun eine Verbindung des Zink-Chlorids mit Oxyd ist, denn weiter erhitzt) wird Zinkchlorid in farbenlosen Nadeln sublimirt, während eine der entwichenen Salzsäure entsprechende Menge Oxyd zurückbleibt. Erhitzt man 2 Theile Quecksilberätzsublimat mit 1 Theil Zinkpulver aus einer Retorte, so geht gleichfalls Zinkchlorid — Zinkbutter genannt — in Gestalt einer weifsgrauen wachsartigen Substanz über, die man auch erhält, wenn man schwefelsaures Zinkoxyd mit trockenem Kochsalz einer Destillation unterwirft; diese Masse zieht an der Luft Feuchtigkeit an, ohne zu zerfliefsen, zerstört organische Substanzen, löset sich gleichfalls im Wasser auf, ist sublimirbar, liefert mit Salmiak eine Doppelverbindung, und gibt mit Leim eine klebrige Substanz.

Löset man 1 Theil Zinkchlorid in 8 Theilen Schwefeläther auf, so erhält man den Zinkäther, der als Arzneymittel versucht wurde.

b) Zink und Schwefel. Beide Stoffe verbinden sich unmittelbar nur schwierig mit Hülfe einer hohen Temperatur, wobei häufig eine Explosion erfolgt; sonst erhält man diese Verbindung durch Erhitzen des Zinkoxydes mit Schwefel, oder des Zinks mit Zinnober, wo eine gelbe oder bräunlichte, lose zusammenhängende, strengflüfsige Masse zurückbleibt; in der Natur kömmt diese Verbindung als Zinkblende, obwohl nicht rein, sondern mit andern Metallsulfuriden gemengt, crystallisirt und in verschiedenen Farben vor, die luftbeständig, unlöslich und durch Glühen unter Luftzutritt zersetzt wird. — Zersetzt man neutrale Zinksalze durch Hydrothionsäure, so erfolgt ein weifser Niederschlag, aber nur bis zu einem gewissen Grade, wo nämlich die Flüfsigkeit bedeutend sauer geworden ist; durch Schwefelwasserstoffalkalien werden selbe aber gänzlich zersetzt, der Niederschlag ist je-

doch ein Zinksulfurid-Hydrat, läfst in der Hitze das Wasser fahren, und entwickelt mit Säuren behandelt, Schwefelwasserstoff.

§. 544. Unter den salzartigen Verbindungen des Zinkes sind pharmaceutisch wichtig:

c) Salpetersaures Zinkoxyd. Die Salpetersäure löset das Zinkoxyd unmittelbar, das Metall aber unter Entbindung von Salpetergas auf; nur bei einer sehr verdünnten Auflösung entweicht oxydirtes Stickgas, die Auflösung ist ungefärbt, setzt nach dem Abdampfen wasserhelle, vierseitige, gestreifte Prismen von scharfen metallischem Geschmack ab, die an der Luft feucht werden, sich im Wasser und Weingeist auflösen, in der Hitze schmelzen, das Wasser, aber zugleich auch etwas Säure verlieren, und dann ein basisches Salz liefern, bei stärkerer Hitze aber entweicht alle Säure und es bleibt nur Oxyd (S. 839) zurück. — Selbes findet unmittelbar nicht, sondern nur zur Darstellung des Blaustoffzinks, oder in manchen Fällen auch um reines Zinkoxyd zu erhalten, Anwendung.

d) Schwefelsaures Zinkoxyd, in wasserhältigem Zustande Zinkvitriol, weifser Vitriol, weifser Gallitzenstein (*Sulfas zinci*, *Zincum oxydatum sulfuricum*, *Vitriolum album*, *Vitriolum Zinci*) genannt; selbes kömmt in der Natur schon gebildet, obwohl nie rein vor, und wurde schon im 14. Jahrhunderte in Kärnthen aus seinen Erzen, später, nämlich seit 1574 zu Goslar bereitet; *Paracelsus* lehrte dieses Salz zu reinigen und hiefs es Gilla; da dasselbe auch technische Anwendung findet, so wird es fabriksmässig aus der Zinkblende durch Rösten, Auslaugen der gerösteten Erze, Abdampfen und Schmelzen der erhaltenen Crystalle in kupfernen Kesseln, darauffolgendes Abschäumen und Eindrücken der ausgeschöpften und erkalteten Masse in Formen erhalten, wie im 1. Bande S. 195 umständlicher, somit der Zinkvitriol als Waare beschrieben wurde; da aber derselbe häufig mit Kupfer- und Eisenvitriol gemengt ist,

selbst auch kadmium-, mangan-, kobalt-, nikel- und bittersalz-hältig seyn kann, so wird er nach Vorschrift mehrerer Pharmacopöen dadurch gereiniget, dafs man ihn entweder (und zwar zweckmässig mit $\frac{1}{32}$ seines Gewichtes salpetersauerm Zinkoxyd oder salpetersauerm Ammoniak) schwach calcinirt, im Wasser auflöset, und öfters umcrystallisirt, oder man löset das käufliche Salz in heifsem Wasser auf, und digerirt die Auflösung längere Zeit mit gekörntem metallischen Zink, filtrirt sie dann und bringt sie zum Crystallisiren; da aber auf diese Weise nie ganz eisenfreyer Zinkvitriol dargestellt werden kann, so ist nach den meisten Pharmacopöen vorgeschrieben, sich aus reinem Zink und Schwefelsäure sogenannten künstlich bereiteten Zinkvitriol (*Sulfas zinci artefact.*) darzustellen; die Vorschrift im österreichischen Apothekerbuche lautet folgendermassen: Eine beliebige Menge in kleine Stücke zerschlagenes Zink wird in verdünnter Schwefelsäure aufgelöset, so zwar, dafs noch etwas Metall ungelöst bleibt; die Auflösung wird dann filtrirt, durch Abdampfen und Abkühlen zum Crystallisiren gebracht und die erhaltenen Crystalle aufbewahrt.

Hierbei ist zu bemerken:

a) Die Auflösung des Zinks verrichtet man am besten dadurch, dafs man die verdünnte Schwefelsäure in einen Kolben oder anderes Glasgefäfs bringt, und in dieses das zerkleinerte Metall in kleinen Portionen einträgt, so, dafs selbst bei längerer Einwirkung auf das letzt eingetragene Zink von selbem nichts mehr aufgenommen wird.

b) Die Auflösung nimmt man wegen der häufigen Gasentwicklung, besonders wenn man eine gröfsere Menge Metall auflöset, an einem geräumigen oder luftigen Orte, und entfernt von einem brennenden Lichte vor.

c) Die Abdampfung unternimmt man in einem gläsernen oder porzellänenen Gefäfse, um jede Verunreinigung des Präparates zu vermeiden.

d) Die Aufbewahrung des Salzes geschieht an kühlen, vor Einwirkung der Luft geschützten Orten.

Die Bildung dieses Präparates aus den angeführten Ingredienzien ergibt sich aus dem S. 336 Gesagten, durch partielle Wasserzersetzung wird nämlich das Zink oxydirt und dann von der Schwefelsäure aufgelöst, während Hydrogengas entweicht, das vom unreinen Zink einen übeln Geruch besitzt; enthielt besagtes Metall fremde Beimengungen, so werden diese gleichzeitig aufgenommen, und durch das im Ueberschufs zugesetzte Zink bis auf das Eisen und etwa vorhandene Mangan abgeschieden; um sonach einen eisen- und manganfreyen Zinkvitriol darzustellen, kann man die bei Gelegenheit der Darstellung eines reinen Oxydes aus diesem Salze angeführten Abscheidungsarten in Anwendung bringen, nämlich die Auflösung mit flüssigem Chlor oder Chlorkalksolution versetzen, Alles längere Zeit unter öfterm Umrühren der Luft aussetzen, damit die besagten Beimengungen höher oxydirt sich abscheiden, dann abdampfen, das Salz neuerdings in reinem Wasser auflösen, filtriren und zum Crystallisiren bringen; oder man kocht die mit etwas Königswasser versetzte Auflösung mit frischgefälltem Zinkoxydhydrat, fällt dann das etwa noch vorhandene Eisensalz kochend mit Ammoniakflüssigkeit, bis ein weifser Niederschlag erfolgt, und verfährt wie oben angegeben; die letzte Lauge wird beseitiget.

§. 545. Das schwefelsaure Zinkoxyd mit Crystallwasser verbunden, bildet ungefärbte, durchsichtige, glasglänzende, 4 — 6seitige, zugespitzte, etwas flach gedrückte Prismen, die geruchlos sind, einen herben, scharfen, zusammenziehend ekelhaften Geschmack besitzen, an trockener Luft nach und nach verwittern, sich in $2\frac{1}{2}$ Theilen kaltem und gleichen Theilen heifsem Wasser auflösen, einer höhern Temperatur ausgesetzt, schmilzt das Salz in seinem Crystallwasser und gesteht nach dem Erkalten zu einer körnig crystallinischen Masse, die durch weiteres Erhitzen das Wasser verliert, so, dafs eine weifse Salzmasse zurück bleibt, welche sonach wasserfreyes schwefelsaures Zinkoxyd ist, und w e i-

ſaer calcinirter Vitriol heiſst; durch ſtarke Glühhitze wird die Schwefelsäure zum Theil als ſolche, zum Theil in Sauerstoff und schweflige Säure zerſetzt, ausgeschieden, so daſs zuletzt nur Zinkoxyd zurückbleibt; zersetzt wird es durch reine und kohlensaure Alkalien, wie auch durch andere Salze vermög doppelter Wahlverwandtschaft; durch lang anhaltende Digestion mit Zink oder dessen Oxyd, oder durch unvollständige Zersetzung des Zinkvitriols mittelst Kalilauge bildet sich basisch schwefelsaures Zinkoxyd, das sich in Gestalt eines weiſsen, voluminösen, in kaltem Wasser unlöslichen Pulvers absondert, welches vom heiſsen Wasser, jedoch nur bis zu einem gewissen Puncte aufgenommen wird, woraus sich dann kleine, glänzende, fettig anzufühlende, zertheilbare schuppige Crystalle, die *Berzelius* als äuſserliches Arzneymittel empfiehlt, absetzen; mit einem groſsen Ueberschuſs an Zinkoxyd digerirt, bildet es ein anderes basisches Salz, das in Nadeln anschieſst, und das mit Wasser versetzt, eine noch mehr basische Verbindung pulverförmig abscheidet.

Die Reinheit dieses Präparates ergibt sich aus der ungefärbten Beschaffenheit, der vollständigen Auflösung im Wasser, womit eine ungefärbte Flüſsigkeit entstehen muſs, die in angesäuertem Zustande mit Schwefelwasserstoff keinen, sonst aber mit eisenblausauerm Kali einen weiſsen Niederschlag geben muſs; die mit Ueberschuſs an Kali versetzte Auflösung darf keinen Rückstand hinterlassen.

Wird Zink in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, aber so, daſs letztere bedeutend vorwaltet, so erhält man anderthalbfach schwefelsaures Zinkoxyd, das sich crystallinisch darstellen läſst, und solch einen styptischen Geschmack besitzt, daſs es auf die Zunge gebracht, den Speichel sogleich mit Blut färbt.

e) Kohlensaures Zinkoxyd (*Carbonas Zinci*) kömmt in der Natur als Zinkspath (Galmey) vor, und wird durch die Kunst erhalten, wenn man eine Auflösung des salpeter- oder schwefelsauern Zinkoxydes mit doppelt kohlensauerm Kali zersetzt, wo

unter Entweichung eines Theiles Kohlensäure, kohlensaures Zinkoxyd in Gestalt eines zarten, weifsen Pulvers gefällt wird, während in der Auflösung eine saure Verbindung enthalten ist, aus der sich das neutrale Salz nach und nach abscheidet; zersetzt man besagte Zinksolution mit einer Auflösung des einfach kohlensauern Kali oder Natrons, so scheidet sich, wie schon (S. 838) gesagt, eine basische Verbindung (als Zinkblüthe in der Natur vorkommend) ab, die Anfangs die Auflösung galertartig macht, später aber nach Entweichung von Kohlensäure sich in Gestalt eines weifsen, lockern, unlöslichen Pulvers absetzt, das in der Hitze sämmtliche Kohlensäure (S. 838) verliert, und Zinkoxyd hinterläfst, aber von kohlensauerm Wasser als ein saures Salz, wie bereits angeführt, aufgenommen wird; setzt man etwas überschüssige Fällungsmittel zu, so ist der Niederschlag zugleich kalihältig.

§. 546. In neuern Zeiten ist auch das Blaustoffzink, Zinkcyanid, auch blausaures Zinkoxyd (*Zincum cyanicum*, *Cyanuretum Zinci*, *Prussias zinci*, *Zincum oxydatum hydrocyanicum*, *Zincum cyanatum*) als Arzneymittel angerühmt, und zu dessen Darstellung mehrere Methoden angegeben worden, als:

a) Man schüttelt die flüfsige, reine, wässerige Blausäure (wie S. 531 angeführt) mit gewöhnlichem, oder besser frisch gefälltem, von aller fremden Beimengung freyem Zinkoxyd (*Buchner's* Repertorium der Pharmacie 36. Band S. 106), bis der Geruch nach Blausäure fast verschwunden ist; ist selber nicht mehr bemerkbar, so mufs wieder etwas flüfsige Blausäure zugegeben werden, dafs selbe nur noch schwach vorwaltet; das Pulver wird auf ein Filtrum gesammelt, ausgewaschen und getrocknet.

b) Man löset salpeter-oder schwefelsaures Zinkoxyd in destillirtem Wasser auf, und setzt dieser Auflösung eine wässerige Solution von blausauerm Kali so lange zu, als noch ein Niederschlag erfolgt, der dann wie oben behandelt wird, jedoch ist solcher — auf dem

Wege der doppelten Wahlverwandtschaft entstanden — meist kali-, und, Falls das blausaure Kali nicht rein war, auch eisen- oder schwefelhältig *), demnach minder anwendbar.

c) Man bereitet sich eine Auflösung des reinen salpetersauern Zinkoxydes in destillirtem Wasser, und setzt derselben eine gleichfalls in 20 Theilen destillirtem Wasser bewirkte Solution des Blaustoff-Quecksilbers so lange zu, als noch ein Präcipitat erfolgt; der hierdurch erhaltene galertartige Niederschlag wird so lange mit kaltem destillirten Wasser ausgesüfst, bis das letzte Abwaschwasser, mit Kaliauflösung versetzt, nicht mehr getrübt wird, worauf derselbe auf ein Filtrum gesammelt, bei mäfsiger Wärme getrocknet, dann zerrieben und an einem dunkeln Orte aufbewahrt wird.

Auch hier beruht die Bildung des Präparates auf einer Zersetzung vermög doppelter Wahlverwandtschaft, der Blaustoff tritt nämlich an das Zink, während sowohl Oxygen, als auch die Säure an das Quecksilber übergeht, demnach unlösliches Zinkcyanid gefällt wird, und salpetersaures Quecksilberoxyd in der Flüfsigkeit, obgleich nicht rein von Zinksalz, aufgelöst bleibt. Die galertartige Beschaffenheit dieses Präparates deutet auf einen Hydratzustand, demnach zu dessen besserer Absetzung die Auflösungen bedeutend mit Wasser verdünnt, und das Pulver bei keiner hohen Temperatur getrocknet werden darf, weil sonst mit dem Wasser Blausäure entweicht, und eine aus Zinkcyanid und Zinkoxyd bestehende Verbindung zurückbleibt.

§. 547. Das Zinkcyanid bildet im ganz reinen Zustande ein zartes, weifses, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver, das minder rein, mehr körnig erscheint, sich im Wasser nicht auflöset, aber durch heifses Wasser, dann durch längere Einwirkung des Lichtes und

*) Wenn nämlich das Blutlaugensalz schwefelsaures Kali enthielt, das durch Glühen in Schwefelkalium überging.

der feuchten Atmosphäre partiell, durch Hitze aber ganz zersetzt wird.

Zersetzt man die Auflösung eines Zinksalzes durch eisenblausaure Kalisolution, so erfolgt ein weifser, nach dem Trocknen bläulicht werdender Niederschlag, der nun Blaustoffeisen-Zink mit Hydratwasser, oder eisenblausaures Zinkoxyd ist, welcher oft statt des vorigen dargestellt und in Anwendung gebracht wird, was aber nicht ohne nähere ärztliche Bestimmung geschehen sollte, da dieses ohne Zweifel in seinen Wirkungen abweichen wird. — War das Zinksalz nicht frey von Eisen, so hat der auf oben angegebene Weise dargestellte Niederschlag gleichfalls einen bläulichten Schimmer, den ein reines Präparat nicht besitzen, dem Wasser nichts mittheilen und keine grobkörnige Beschaffenheit haben, mit Salzsäure behandelt, nur Blausäure entwickeln und salzsaures Zinkoxyd bilden soll.

10. *Mangan.*

§. 548. Das Mangan sammt seinen Verbindungen hat nur wenig pharmaceutische Beziehung. In der Natur kömmt es nicht gediegen, sondern nur oxydirt und vererzt vor, und wurde von *Kaim* und *Winterl* als besonderes Metall erkannt; selbes kann nur äufserst schwierig dargestellt werden, da es den Sauerstoff sehr fest gebunden enthält; das reine d. h. eisenfreye Oxyd desselben mufs daher öfters mit Oehl angemacht, durchgeglüht, und dann in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel einer heftigen Hitze ausgesetzt werden, wornach man ein grauweifses, in verschieden grofsen Körnern geflossenes Metall erhält, das matt glänzend, sehr spröde, aber nicht so hart, als Gufseisen ist; es besitzt einen feinkörnigen Bruch, und ein specifisches Gewicht von ungefähr 8,013; an der Luft zieht es schnell Sauerstoff an, und zerfällt, nachdem es zuerst gelblicht, dann violet anläuft, zu einem schwarzen Pulver; in Wasser geschieht die Oxydation unter Hydrogengas-Ausscheidung; es kann daher nur in einer luftleer gemachten, zugeschmolzenen Röhre aufbewahrt werden;

übrigens ist es äufserst strengflüfsig, und höchst feuerbeständig. Mit dem Sauerstoffe verbindet es sich in mehreren Verhältnifsen; über die Anzahl derselben ist man jedoch noch nicht im Reinen, da Manche 4 und Andere 5 Oxygen-Verbindungen annehmen. Ueberhaupt unterscheidet man folgende Oxydations-Stufen:

a) Das Manganoxydul, welches die Basis der Manganoxydulsalze ausmacht, und daher vorzüglich durch Zerlegung des schwefelsauern Manganoxyduls mittelst kohlensäuerm Kali und darauf folgendes Glühen des erhaltenen Niederschlages in mit Wasserstoffgas erfülltem Raume dargestellt werden kann. Es ist ein graugrünes Pulver, das an der Luft aber höher oxydirt wird. Mit Säuren liefert es Salze, die farbenlos (unrein röthlicht) sind, woraus durch Alkalien das Oxydulhydrat weifs gefällt wird.

b) Das Manganoxyd bildet sich durch höhere Oxydation des Oxyduls an der Luft, oder beim Glühen der höhern Verbindungen. Es ist schwarz, in einer Flüfsigkeit vertheilt dunkelbraun, löst sich nur in einigen Säuren unzersetzt auf; in der Natur kömmt es als Schwarzmangan vor, und ist im Aeufsern dem Manganhyperoxyd viel ähnlich. — Das Oxyd und Oxydul kommen oft zusammen — auch in der Natur als Hausmannit — vor, und bleiben vorzüglich während dem starken Glühen einer Manganoxygen-Verbindung als ein rothbraunes, dem Hydrat des Oxydes ähnliches Pulver oder dergleichen Masse zurück; mit Säuren behandelt, zerfällt es in Oxydul und Hyperoxyd.

c) Manganhyperoxydul bildet sich beim gelinden Glühen des Hyperoxydes, oder des Oxydes unter Luftzutritt; in der Natur kömmt es als Hartmangan, dann mit Wasser verbunden, als Weich- und Glanzmangan vor. Manche Chemiker rechnen diese Mineralien zu der nachfolgenden Verbindung; sie geben aber in der Hitze weniger Sauerstoff als diese ab.

d) Manganhyperoxyd ist jenes, was man gewöhnlich Braunstein oder Graubraunstein-

erz (*Manganum hyperoxydatum*, *Magnesia vitriariorum*, *Superoxydum manganicum*) mineralogisch heifst, und was vorzüglich zur Darstellung des Oxygens, des Chlors etc. gebraucht wird, und als pharmaceutische Waare im 1. Bande S. 196 abgehandelt wurde. Es kömmt crystallisirt, derb, und in besondern Gestalten vor, hat eine stahlgraue Farbe, schwachen Metallglanz, eine geringe Härte, ist sonach zerreiblich, und mehr oder weniger abfärbend, gibt dann ein schwarzgraues (sonach kein braunes) Pulver; sonst ist es geschmacklos, luftbeständig, im Wasser unlöslich, in der Hitze entweicht Sauerstoff, und oben besagtes Gemenge von Manganoxyd-Oxydul bleibt zurück. Die Salpetersäure hat auf diese Verbindung nur unter Zusatz von Zucker Wirkung, dessen Bestandtheile ein Verhältnifs Sauerstoff von jener aufnehmen, eben so die salpetrige Säure, die dann mit dem Oxydul in Verbindung geht; die Salzsäure entwickelt hieraus (S. 392 Chlor, die Schwefelsäure aber Oxygengas (S. 332); schweflige Säure wird zum Theil in Unter-, zum Theil in vollkommene Schwefelsäure (S. 465) verwandelt, die sich dann gleichfalls mit dem Manganoxydul vereinigen.

Die Güte dieses Artikels ergibt sich aus dessen Eigenschaften — die Kennzeichen desselben sind im 1. B. S. 198 angeführt zu finden — vorzüglich aber aus der Menge des entwickelnden Sauerstoffgases, oder des sich bei Behandlung mit Salzsäure entwickelnden Chlorgases; letztere Methode, um diesen Artikel in Bezug seiner Preiswürdigkeit und Anwendbarkeit zu prüfen, ist die gewöhnlichere und bessere; denn um das Oxygen für sich zu entwickeln, braucht es grofse Hitze, wobei dann auch das Wasser des Erzes, von etwa vorhandenem Eisenoxyd gleichfalls Sauerstoffgas, so wie von zugleich vorhandenem Kalkspath die Kohlensäure ausgetrieben wird, welch letzteres auch bei Behandlung mit Schwefelsäure erfolgt. Um sonach die besagte Probe vorzunehmen, werden nach *Gay-Lussac* (*Buchner's* Repertorium 32. Band S. 447) 100 Gran fein geriebenes Erz in einen kleinen Glaskolben gebracht, mit etwas Wasser angerührt, und mit der doppelten Quantität concentrirter Salzsäure,

früher mit gleichen Theilen Wasser verdünnt darauf gegossen, die Mündung mit der früher schon hierzu bestimmten ungleichschenkligen Röhre geschlossen, und zwar so, dafs der Stöpsel, durch welchen die Röhre geht, möglichst genau paſst, über den noch ein fetter Kitt aufgelegt wird; der längere Schenkel reicht auf gleiche Weise in ein Cylinderglas, das bei 2 Unzen Wasser fassen kann, und das auf ⅔ Inhalt mit dünner Kalkmilch gefüllt worden; nun wird mittelst einer Weingeistlampe der Kolben Anfangs sehr behutsam, später etwas mehr erhitzt, so dafs zuletzt bei schon warmer Röhre kein Gas mehr übergeht, wornach die Operation unterbrochen, die Röhre aus dem Cylinderglase gezogen, die in selber befindliche Flüſsigkeit mit der Hälfte destillirtem Wasser verdünnt, und nun auf die S. 399 beschriebene Weise auf den Chlorgehalt untersucht wird. Auch könnte man das entweichende Chlorgasförmig auffangen, dieses durch Schütteln, wie S. 395 beschrieben, vom Wasser absorbiren lassen, was bei einiger Aufmerksamkeit ohne bedeutenden Verlust geschieht, und dann auf gleiche Weise verfahren, was gewissermassen noch zweckmäſsiger ist, da die anderweitigen Bestandtheile des Chlorkalkes (siehe diesen Artikel) keine Abweichungen in der Menge des wirklich vorhandenen Chlors verursachen. Nach Prof. *Döbereiner* liefern 11 Gr. reines Manganhyperoxyd mit einer concentrirten Auflösung von 31½ Gran crystallisirter Kleesäure, auf ähnliche Weise behandelt, 11 Gran (nahe 20 Kubikzoll) Kohlensäure-Gas, und ein weifses neutrales kleesaures Manganoxydul bleibt zurück; oder obige Quantität desselben mit der gehörigen Menge Salzsäure behandelt, liefert 8,85 Gran Chlorgas.

e) Mangansäure. Diese bildet sich durch Glühen des Hyperoxydes mit einem Alkali unter Luftzutritt (mit Salpeter auch aufser diesem); bereitet man sich auf diese Weise mangansauern Baryt, vertheilt diesen in Wasser, und leitet dann Kohlensäure hinein, bis die Flüſsigkeit rothbraun geworden ist, so enthält diese die Mangansäure, welche dann, um den aufgelösten Baryt abzuscheiden, mit etwas Schwefelsäure versetzt, und durch Abdampfen zum Crystallisiren gebracht wird. Man erhält so dunkelrothe Nadeln, die geruchlos, bitterherb schmeckend, in Wasser schwer löslich sind, und dieses stark roth färben; die concen-

trirte Auflösung der Säure wird weniger als die verdünnte in höherer Temperatur, wie auch durch Einwirkung des Lichtes zersetzt; durch die Hitze zerfällt sie übrigens ganz in Oxyd und Sauerstoffgas, jedoch soll sie sich in besondern Umständen, vorzüglich aus mangansauerm Kali durch Schwefelsäure ausgeschieden, sublimiren lassen, und hierbei einen eigenthümlich starken Geruch entwickeln. Durch oxydirbare Stoffe wird sie zersetzt; mit Grundlagen bildet sie Salze, worunter das mangansaure Kali merkwürdig, und schon lange in basischem Zustande unter dem Namen mineralisches Chamäleon (*Chamaeleon minerale*) bekannt ist, das man am besten erhält, wenn man 1 Theil Manganhyperoxyd mit 3 Theilen Salpeter, beide gepulvert, innigst vermengt, dann so lange in einem Tiegel erhitzt, bis die Anfangs schmelzende Masse wieder fest, dunkelgrün und bröckelnd geworden ist, worauf man selbe herausnimmt, und in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. Bei dieser Operation wird die Säure des Salpeters zersetzt, von welcher das Manganhyperoxyd Oxygen aufnimmt, und sich in besagte Säure verwandelt, die ihrerseits nun mit dem Kali des zersetzten Salpeters in Verbindung tritt, und so mangansaures Kali bildet, das aber überschüfsiges Kali beigemengt enthält; wird nun diese Verbindung in destillirtes Wasser gebracht, so stellt sie eine grüne Flüfsigkeit dar, die aber durch Verweilen an der Atmosphäre ihre Farbe ins Blaue, Violette, und dann ins Rothe umwandelt, da das freye Kali Kohlensäure anzieht, und sich neutralisirt; bringt man die Masse in Brunnenwasser, so geschieht diese Farbenverwandlung ungleich schneller, was auch durch Zusatz von Säuren vor sich geht, woher nun die Verbindung den Namen hat; durch noch längeres Verweilen an der Atmosphäre entfärbt sie sich unter Absetzung von braunrothen Flocken gänzlich; mit Aetzkali geschüttelt, wird die rothe Flüfsigkeit grün, weil sich wieder ein basisches Salz bildet. Glüht man gleiche Theile reinen Braunstein und

Aetzkali in einem offenen Gefäfse anhaltend und vorsichtig, so nimmt ersterer aus der Atmosphäre Sauerstoff auf, und man erhält nach dem Auflösen der Masse alsogleich rothes neutrales, mangansaures Kali, welches nach raschem Abdampfen aus der concentrirten Flüfsigkeit in Gestalt dunkelpurpurfarbiger Nadeln anschiefst, die einen süfslichen, hintennach bittern Geschmack besitzen, an der Luft unverändert bleiben, sich im Wasser leicht auflösen, durch starkes Glühen, dann durch andere desoxydirende Substanzen, vermög Abgabe von Sauerstoff, eine Zersetzung erleiden. Die rothe Auflösung des mangansauern Kali wendet man oft als Reagens auf arsenige Säure an, da letztere jener Säure Oxygen entzieht und so die Auflösung entfärbt. — Die übrigen Verbindungen des Mangans haben kein pharmaceutisches Interesse.

b) *Metalle, deren Sauerstoff-Verbindungen man insbesondere Erden nennt.*

§. 549. Da weder das Beryllium, Zirkonium und Yttrium, noch dessen Verbindungen eine pharmaceutische Anwendung finden, auch in keiner Beziehung mit Arzneygegenständen stehen — obgleich man früher auch Hyacinthen etc. in der Medicin verwendete; so können wir die chemische Betrachtung dieser Stoffe der allgemeinen Chemie überlassen.

1. *Alumnium.*

§. 550. Alumnium wird die Basis der Alaun-, auch Thonerde genannt, die zuerst von *Davy*, später von *Oerstädt* und in neuer Zeit von *Wöhler* isolirt dargestellt wurde; nach letzterm wird in einem Platintiegel — ungefähr 9 Gran — Kalium mit einer Lage von 10 Gran Alumniumchlorid bedeckt, der Deckel mit Draht befestiget, und nun Alles der Anfangs gelinden, später stärkern Hitze einer Weingeistlampe ausgesetzt,

während welchem sich das Chlor des letztern mit dem Kalium unter Feuererscheinung vereiniget, und so das Alumnium frey macht; durch Behandlung mit Wasser wird das gebildete Kaliumchlorid aufgelöst, und der in Rede stehende Körper bleibt zurück.

Das so dargestellte Alumnium bildet ein graues, dem zertheilten Platin im Aeufsern gleichendes Pulver mit untermengt glänzenden Flittern, das aber gerieben weifser und glänzender wird, sich etwas zusammendrücken läfst, sonst luftbeständig, in kaltem Wasser unveränderlich, höchst strengflüfsig ist, aber unter Luftzutritt bis zum Glühen erhitzt, besonders in Sauerstoffgas mit grofser Lichtentwicklung verbrennt, und in Oxyd übergeht; auch durch Säuren und wässerige Alkalien, dann kochend heifses Wasser wird es unter Hydrogengas-Ausscheidung oxydirt, und geht mit mehreren Stoffen unmittelbare Verbindungen ein, worunter jene mit Oxygen oder das

Alumniumoxyd — gewöhnlich wie oben erwähnt, Thon- oder Alaunerde genannt — die Basis der Thonerdensalze ausmacht, mineralisch als Corund, Rubin, Saphir, fast rein, crystallisirt als doppelte 6seitige Pyramide oder Säule, dann als Bestandtheil vieler anderer mineralischer Körper vorkömmt, und sonach mit verschiedenen Säuren, Erden und Metalloxyden (siehe 1. Band S. 97) verbunden zu treffen ist. — Um die Thonerde auf dem Wege der Kunst darzustellen, zersetzt man eine verdünnte wässerige Auflösung des eisenfreyen Alauns mit Ueberschufs einer kohlensauern Kali- oder besser Natron-Solution, und läfst die Flüfsigkeit über dem gebildeten Niederschlage einige Zeit in gelinder Digestion stehen, worauf selbe abgegossen, dieser gut ausgewaschen, in Salzsäure aufgelöst, und wieder durch überschüfsigen Ammoniak heraus gefällt wird.

Der Alaun, aus Schwefelsäure, Kali und Thonerde bestehend, wird durch das zugesetzte Kalisalz zerlegt, Thonerde unter Entwicklung von Kohlensäure, jedoch

auch mit etwas schwefelsaurer Thonerde als basisches Salz vermengt, gefällt, während schwefelsaures Kali aufgelöst bleibt, der Ueberschufs an kohlensauerm Kali zerlegt das basische Salz, verbindet sich aber zum Theil wieder mit der Thonerde, weswegen selbe in Salzsäure aufgelöst, und neuerdings herausgefällt werden mufs, welche dann kein basisches Salz, wohl aber noch Wasser beigemengt enthält, weswegen selbe ausgeglüht werden mufs. — Hat man Ammoniakalaun, der nämlich statt Kali Ammoniak enthält, so braucht man diesen nur in einem Platintiegel hinlänglich zu glühen, um reine Thonerde zu gewinnen.

§. 551. Die Thonerde mit Wasser noch verbunden, oder das Hydrat der Alaunerde bildet ein weifses, leichtes, lockeres, geschmack- und geruchloses, an der Zunge anhängendes Pulver, das ein spec. Gew. von 2,0 besitzt, während jenes vom Corund 4,0 ist; zieht an der Luft 15 pCt. Feuchtigkeit an; im Wasser ist es unlöslich, gibt aber damit einen knetbaren Teig, der an der Luft austrocknet, im Feuer im Verhältnifse der Hitze das Wasser verliert, sich zusammenzieht, und defswegen als Pyrometer (S. 74) dient. Die einer heftigen Hitze ausgesetzt gewesene Thonerde bildet eine feste, zusammenhängende, am Stahle Funken sprühende Masse, die aber nur durch das Knallgasgebläse zu einem wasserhellen Glase geschmolzen werden kann. Das Hydrat ist in Säuren leicht, die geglühte in verdünnten Säuren gar nicht, in concentrirten nur schwer löslich; vom Aetzkali und Natron wird die Thonerde in grofser Menge, von Ammoniak aber wenig aufgenommen; sie geht mit Säuren und einigen Oxyden in Verbindung und bildet Salze.

Unter den binären Verbindungen des Alumniums ist jene mit Chlor merkwürdig, da sie zur Darstellung des erstern dient. Beide eben benannte Stoffe lassen sich unmittelbar verbinden, was, wenn ersteres bis zum Glühen erhitzt wurde, unter Feuererscheinung erfolgt. Gewöhnlich verfährt man folgendermassen: Thon-

erdehydrat wird mit reinem Kohlenpulver und Oehl zu einem dicken Teige angemacht, dann in einem Tiegel so lange geglüht, bis nichts mehr Gasförmiges sich ausscheidet, worauf man die schwarze Masse in eine Porzellänröhre gibt, diese in einem länglichen Ofen befestiget, sie mit einem tubulirten Ballon verbindet, und über besagte Substanz im erhitzten Zustande Chlorgas leitet, wo unter Entwicklung von Kohlenoxydgas — dieses durch die Reduction der Thonerde mittelst der Kohle gebildet — besagte Verbindung erzeugt wird, die sich theils im Ballon pulverförmig absetzt, theils als eine crystallinisch zusammengehäufte, blätterige, durchscheinende Masse an der Mündung der Röhre sich anhäuft, die an der Luft Dämpfe ausstöfst, Feuchtigkeit anzieht und dann zerfliefst, sich im Wasser unter Erhöhung der Temperatur auflöset, in salzsaure Thonerde übergeht, und in höherer Temperatur sich verflüchtiget.

§. 552. Unter den salzartigen Verbindungen ist die schwefelsaure Thonerde und der Alaun merkwürdig.

Die schwefelsaure Thonerde (*Sulfas aluminicus*, *Alumnia sulfuria*) kömmt an einigen Orten im Thonschiefer vor; durch die Kunst wird sie mittelst Auflösen des Thonerde-Hydrats in verdünnter Schwefelsäure erhalten, wo man nach dem Abdampfen nur schwierig weifse, etwas glänzende Blättchen erhält, die einen süfs-herben Geschmack besitzen, luftbeständig, in 2 Theilen kaltem Wasser löslich sind, in der Hitze das Wasser verlieren, und dann nur langsam in selbem löslich sind; weiter erhitzt verliert sie auch die Säure und wird sonach ganz zersetzt; die Auflösung derselben mit Ammoniak gefällt, scheidet sich ein weifses, unauflösliches Pulver ab, welches ein basisches Salz ($\frac{1}{3}$ schwefelsaure Thonerde) ist, und in der Natur als sogenannte natürliche Thonerde gebildet vorkömmt, von der Auflösung des neutralen Salzes aufgenommen wird, und dann $\frac{2}{3}$ schwefelsaure Thonerde liefert.

§. 553. Das vorbeschriebene Salz findet keine medicinische Anwendung, dient aber als Reagens zur Ermittlung der Kalisalze, womit es leicht Doppelsalze liefert, und worunter jenes mit schwefelsauerm Kali (oder schwefelsauerm Ammoniak) als

Alaun, schwefelsaure Kali-Thonerde (*Alumen*, *Sulfas aluminae et lixivae* *), *Sulfas aluminae et potassae*, *Sulfas aluminico-kalicus*, *Kali aluminoso-sulfuricum*) schon seit ältern Zeiten bekannt ist, da er theils crystallinisch — besonders haarförmig — dann tropfsteinartig, pulverig, ausgewittert, wie auch in einigen Wässern aufgelöst vorkömmt, wie im 1. Bande S. 231 näher, wo auch die Bereitung desselben im Grofsen und die verschiedenen bei uns im Handel vorkommenden Alaunsorten umständlich angegeben sind. — Der Alaun kann durch unmittelbares Zusammenbringen von 1 Verhältnifs schwefelsauerm Kali und 2 Verhältnifsen schwefelsaurer Thonerde, oder aus 1 M. G. schwefelsauerm Ammoniak und 1 M. G. schwefelsaurer Thonerde unter Gegenwart des Wassers gebildet werden; im Grofsen wird er aber, wie angezeigten Ortes näher angegeben, aus dem Alaunschiefer, Alaunstein, alaunhältiger Lava, aus thon- und schwefelkieshältigen Braunkohlen, oder auch aus der sogenannten Alaunerde gewonnen, die, je nachdem sie schon gebildeten Alaun, die näheren oder entfernteren Bestandtheile desselben enthalten, einer mehr oder weniger umständlichen Behandlungsweise unterworfen werden müssen; im erstern Falle wird nämlich der Alaunstein geröstet, der Verwitterung ausgesetzt, aus-

*) Früher hielt man den Alaun für ein saures Salz, weil die Auflösung desselben Lacmus röthet, und nannte demnach solchen *Sulfas aluminae lixivae acidulus*; allein diese Erscheinung läfst sich sowohl durch die gröfsere Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Alkali des Lacmus, als auch aus der Neigung der Thonerde, sich mit dem Pigmente zu verbinden, erklären.

gelaugt, und die Lauge abgedampft; der auf verwitterter Lava auswitternde Alaun braucht blofs nur ausgelaugt und zum Crystallisiren gebracht zu werden; der durch Auslaugen aus dem gerösteten und verwitterten Alaunschiefer, oder der schwefelkieshältigen Steinkohle, oder der Alaunerde erhaltenen concentrirten Lauge mufs aber ein Bruch, d. h. aufgelöstes kohlen-, schwefel- oder salzsaures Kali, oder auch gefaulter, ammoniakhältiger Urin zugesetzt werden, womit erst Alaun gebildet wird, der sich als Pulver — Alaunmehl — absetzt, das gewaschen, aufgelöst und zum Crystallisiren gebracht wird. Oft wird auch Thon mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, und die so erhaltene schwefelsaure Thonerde mit dem Rückstand der Salpetersäure zusammengebracht, oder man unterwirft gleich Salpeter, Thon und Schwefelsäure einer Destillation, wo Alaun im Rückstande bleibt.

Der im Handel vorkommende Alaun ist mehr oder weniger rein, besonders enthält der röthlichte eine eisenoxydhältige Thonerde beigemengt, die sich durch Auflösen und Filtriren entfernen läfst; oder er enthält schwefelsaures Eisenoxyd (S. 804), wodurch er zu mehrerem technischen und auch chemischem Gebrauche unanwendbar wird; um ihn hiervon zu reinigen, löset man 2 Theile desselben in 3 Theilen kochendem Wasser auf, seiht die Auflösung durch, und läfst sie unter beständigem Umrühren erkalten, wo der Alaun in pulveriger Form sich absetzt, während das schwefelsaure Eisenoxyd gröfstentheils aufgelöst bleibt, demnach man solchen nochmals auf gleiche Weise behandeln, oder, Falls es nicht nöthig erscheint, nur mit reinem kalten Wasser, dem man etwas Salzsäure zusetzen, auswaschen, darauf in 20 Theilen kochendem Wasser auflösen, filtriren und zum Crystallisiren bringen kann.

§. 854. Der Alaun crystallisirt in ungefärbten, durchsichtigen, glasglänzenden, mannigfaltig veränderten Octaedern, besitzt einen süfslich zusammenziehenden Geschmack; an der Luft beschlägt sich die Ober-

fläche mit einem weifsen Pulver, braucht 18 Theile kaltes und nur $\frac{3}{4}$ Theile heifses Wasser zur Auflösung; in der Hitze schmilzt er in seinem Crystallwasser, verliert solches bei weiter fortgesetztem Erhitzen, wobei er sich aufbläht, in eine schwammige Masse verwandelt, die man gebrannten Alaun nennt, durch fortgesetztes Glühen *) wird er zersetzt, und zwar indem schweflige Säure und Oxygengas entweicht, während ein Gemenge von schwefelsauerm Kali und Thonerde, oder wenn Ammoniakalaun geglüht worden, nur reine Thonerde zurückbleibt; zersetzt wird er durch Alkalien, die (S. 854) Thonerde und ein basisches Salz abscheiden, dann durch mehrere Salze im Wege doppelter Verwandtschaft; versetzt man eine Alaun-Solution mit aufgelöst reinem oder kohlensauerm Kali dergestalt, dafs man letztere in kleinen Quantitäten zusetzt, bis sich der gebildete Niederschlag nach einiger Zeit nicht mehr auflöset, oder digerirt man selbe mit Thonerde-

*) Mengt man 3 Theile des gebrannten Alauns mit 1 Theil feinen Kienrufs innig zusammen, bringt dieses in ein Glasgefäfs mit weiter Mündung, stellt es mit einem Kreidestöpsel versehen in einen Tiegel mit Sand umschüttet, den man bei einem allmälig bis zum Weifsglühen verstärkten Feuer so lange erhitzt, bis sich eine blaue Flamme an der Mündung des Glasgefäfses zeigt, verstopft selbes nach Verlauf von 2 — 3 Minuten mit einem genau schliefsenden Stöpsel, und läfst Alles erkalten, so befindet sich im Glasgefäfse ein schwarzes Pulver, das an die Luft gebracht, sich entzündet, nach seinem Erfinder *Homberg's* Pyrophor genannt wird, und aus Kohle, Thonerde und Schwefelkalium besteht, welch letzteres das Wasser der Atmosphäre condensirt, sich erhitzt und so entzündet; ein Zusatz von $\frac{1}{8}$ Schwefelkali zum Alaun soll dessen Entzündbarkeit vermehren, so wie sie auch schneller erfolgt, wenn man den Pyrophor anhaucht; wird selber schlecht vor dem Luftzutritte verwahrt, so verliert er vorbenannte Eigenschaft, und kann nur durch neues Ausglühen zu Gute gebracht werden.

Hydrat, so erhält man durch Abdampfen würflige Crystalle, die man *Siefert's* würfligen Alaun nennt; kocht man dagegen besagte Solution mit viel Thonerde-Hydrat, so erhält man ein ganz unauflösliches Salz.

Der unreine Alaun hat eine gelbe Farbe, ist in der angegebenen Wassermenge nicht auflöslich, und die Auflösung gibt, mit eisenblausaurem Kali versetzt, einen gefärbten Niederschlag.

§. 555. Der Alaun wird theils in dem vorbeschriebenen, theils im wasserfreyen Zustande unter den Namen

Gebrannter oder calcinirter Alaun, wasserfreye schwefelsaure Kali-Thonerde (*Alumen ustum seu calcinatum*, *Sulfas aluminae et lixivae exsiccatum*, *Sulfas aluminae et potassae exsiccatum*) zum medicinischen Gebrauche verwendet. Um solchen darzustellen, nimmt man nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe, womit die übrigen Dispensatorien im Allgemeinen übereinkommen, eine beliebige Menge Alaun, und läfst diesen in einem Schmelztiegel oder einem irdenen unglasurten Gefäfse so lange schmelzen, bis er zu einer schwammigen Masse ausgetrocknet ist, die dann aufbewahrt wird.

Das Schmelzen des Alauns darf weder zu bald unterbrochen, noch zu lange fortgesetzt werden; im erstern Falle ist er nicht hinlänglich locker und schwammig, sondern in der Mitte salzartig, im zweyten aber hat er eine theilweise Zersetzung erlitten, ist dann im Wasser nicht ganz auflöslich und hat einen minder scharfen Geschmack.

Durch das Schmelzen verliert, wie oben angeführt, der Alaun sein Crystallwasser, wovon er 45,5 pCt. besitzt, und geht sonach in den wasserfreyen Zustand über, in welchem er eine weifse, lockere, schwammige, leicht zerreibliche Masse bildet, die gleich nach der Bereitung, wie Prof. *Geiger* zuerst bemerkte, keinen Geschmack besitzt, und im Wasser unlöslich ist, an der Luft zieht er nach und nach sein verlornes Wasser an, das in die Zwischenräume eindringt, und sich

allmälig mit den übrigen Bestandtheilen in Verbindung setzt, und erlangt die beiden verlornen Eigenschaften wieder, braucht sonach um so mehr Wasser zur Auflösung, je weniger er aus der Atmosphäre angezogen hat, die übrigens vollständig erfolgt, und sich dann vom gewöhnlichen Alaun nicht unterscheidet.

2. *Magnium.*

§. 556. Das Magnium oder Magnesium wurde von *Davy* 1808 auf electro-chemischem Wege mit Hülfe des Quecksilbers dargestellt, seit welcher Zeit mehrere Versuche dieser Art gemacht wurden; nach *Bussy* erhält man solches aus dem Magniumchlorid — dieses wie das Alumniumchlorid bereitet — dergestalt, dafs man es mit gröblichem Porzellänpulver vermengt, in eine Glasröhre bringt, bis zum Glühen erhitzt und nun Kaliumdämpfe darüber leitet; nach geendigter Operation läfst man Alles erkalten, behandelt die in der Röhre befindliche Masse mit kaltem Wasser, wo unter partieller Zersetzung desselben das noch unverändert gebliebene Kalium unter Hydrogen-Ausscheidung oxydirt, das gebildete Kaliumchlorid und das unverändert gebliebene Chlormagnium aufgelöst wird, während das metallische Magnium zurückbleibt.

Nach Angabe *Bussy's* ist das Magnium silberweifs, stark glänzend, etwas dehnbar, an trockener Luft beständig, an feuchter Atmosphäre verliert es seinen Glanz und wird nach und nach oxydirt, im Wasser von gewöhnlicher Temperatur wird es gleichfalls nur wenig verändert, mehr aber wenn es in siedendem Zustande mit selbem in Berührung kömmt; in der Hitze schmilzt es und wird unter Luftzutritt erhitzt, mit Feuererscheinung oxydirt, eben so geht es bei Einwirkung wasserhältiger Säuren unter Hydrogen-Ausscheidung in das Oxyd über und mit mehreren Stoffen unmittelbar in Verbindung.

§. 557. Das Oxyd des Magniums, gewöhnlich

Bitter- oder Talkerde, reine oder gebrannte Magnesia (*Oxydum magnii*, *Magnesium oxydatum*, *Magnesia usta seu pura vel calcinata*, *Panacea anglica*) genannt, wurde zuerst von *Black* dargestellt und erst später als Arzneymittel angewendet. In der Natur findet es sich nie rein, sondern mit mehreren Säuren und andern mineralischen Substanzen, wie im 1. Bande S. 198 zu entnehmen, gebunden vor. Um solches nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe zu erhalten, „wird eine beliebige Menge der kohlensauern Bit„tererde in einem Tiegel bei starkem Feuer durch zwey „Stunden lang geglüht, und dann nach dem Erkal„ten in einem gut verschlossenen Gefäfse aufbewahrt."

Zu beobachten ist:

a) Die Magnesia, die man zur Darstellung der reinen Bittererde verwendet, mufs frey von allem kohlensauern Kalke seyn; denn da letzterer ätzend gebrannt wird, so würde man ein unreines Präparat produciren.

b) Der irdene Tiegel, den man zu dieser Operation verwendet, mufs vorher ausgeglüht und gesäubert werden, damit das Präparat keinen fremdartigen Geruch annehme, und sonst auch nicht verunreiniget werde; auch eignet sich hierzu ein unglasurter Topf.

c) Die Magnesia bringt man am besten in zerbröckeltem Zustande in den Tiegel, und drückt sie fest ein; denn von der pulverigen bringt man weniger in das Gefäfs, und sie wird sowohl beim Eindrücken, als auch beim Glühen leicht verstäubt.

d) Man kann, um das Einfallen der Asche, des Kohlenpulvers u. s. w. in den Tiegel zu verhüten, den Deckel desselben mittelst Lehm aufkitten, und nur eine kleine Oeffnung zur Entweichung der Gasarten lassen.

e) Das Feuer mufs allmälig so weit verstärkt werden, dafs das Gefäfs und der Deckel roth glüht, welches am besten in einem eigenen Calcinir-Ofen bezweckt wird, wo die Hitze über den Tiegel wieder concentrirt wird, nicht aber wie im Windofen, wo selbe nach allen Richtungen sich verbreitet. Hat man keinen solchen Ofen, so kann man auf einen gut ziehenden Windofen eine Kuppel aufsetzen; jedoch darf das Feuer nie zu sehr gesteigert werden, weil sonst das Präparat minder locker wird.

f) Die Operation ist beendet, wenn eine herausgenommene,

überkühlte Probe der Bitterde mit einer verdünnten Säure übergossen, nicht mehr aufbrauset, wornach man das Feuer ausgehen läfst, das Präparat aber vor dem gänzlichen Erkalten aufbewahrt.

§. 558. Beim Glühen findet kein anderer Vorgang statt, als dafs die Kohlensäure und das vorhandene Wasser durch die erhöhte Temperatur entweichen müssen, während dessen man eine Bewegung oder eine Art Kochen, und zuletzt auch eine Phosphorescenz bemerkt. Mit dieser Vorschrift kommen die Angaben der andern Pharmacopöen überein; nur schreiben die meisten derselben eine verschiedene Zeit, nämlich 1, 2 bis 3 Stunden zu calciniren vor, was aber kein sicherer Anhaltspunct ist, denn nach dem gröfsern oder geringern Feuergrade kann dieses früher oder später beendigt seyn, demnach der unter f) angegebene Versuch diesen allein geben kann.

§. 559. Die reine Bittererde oder die gebrannte Magnesia bildet ein weifses, lockeres, zartes Pulver, das geruch- und geschmacklos ist, ein spec. Gew. von 2,30 besitzt, an der Luft Kohlensäure anzieht, nach *Fyfe* 5000 Theile kaltes und 36000 Theile heifses Wasser zur Auflösung braucht, die Auflösung und so auch das Pulver befeuchtet, bläut rothes Lacmuspapier, und bräunt Curcuma- dann Rhabarber-Papier; mit 30 pCt. Wasser verbindet sich das Magniumoxyd ohne Erhöhung der Temperatur zu einem fest werdenden Hydrat, das man auch durch Zersetzung eines Bittererdesalzes in Wasser aufgelöst, durch Aetzkali-Flüfsigkeit als weifses Pulver erhält, das schnell getrocknet eine zusammenhängende, etwas durchscheinende Masse liefert, aber durch stärkeres Erhitzen das Wasser fahren läfst, und dann wieder zu Pulver zerfällt. Die reine Bittererde ist höchst feuerbeständig, und kann nur durch Knallgasgebläse oder den electrischen Strom geschmolzen werden; auch andern Erden beigemengt, vermindert sie deren Schmelzbarkeit; mit Säuren bildet sie meist bitter schmeckende Salze, die durch koh-

lensaure Salze bei gewöhnlicher Temperatur nur zum Theil, in der Hitze aber ganz zersetzt werden. Frisch geglühte Bittererde mit Vitriolöhl übergossen, verbindet sich unter Feuererscheinung.

Die Reinheit dieses Präparates ergibt sich aus der ungefärbten, lockern Beschaffenheit, dafs sie dem damit digerirten Wasser keine salzigen Bestandtheile abgibt, sich in reiner verdünnter Salpetersäure vollkommen und ohne Brausen auflöset, weil sie sonst entweder Kiesel- oder Kohlensäure enthielte, auch darf die neutrale Flüfsigkeit weder durch salpetersauern Baryt, salpetersaures Silberoxyd, noch durch kleesaures Kali getrübt werden, welch ersterer schwefelsaure, das zweyte salzsaure Salze, letzteres Kalk anzeigen würde. — Eine mit Kalk verunreinigte Bittererde ist zum medicinischen Gebrauche ganz unanwendbar, und läfst sich auch nur schwer hiervon befreyen; selbe gibt dem damit geschüttelten Wasser eine deutliche alkalische Reaction.

§. 560. Von den Verbindungen des Magniums mit andern chemischen Stoffen sind nur folgende pharmaceutisch merkwürdig:

a) **Magnium und Chlor.** Aus der Verbindung beider Stoffe entsteht das **Magniumchlorid**, welches unmittelbar, als auch auf die S. 856 beschriebene Weise, wie auch gebildet wird, wenn man Chlor oder Salzsäuregas über glühende Bittererde leitet, oder die salzsaure Bittererde mit Salmiak vermischt, zur Trockenheit abdampft, dann die trockene Salzmasse so lange glüht, bis keine Salmiakdämpfe mehr entwickelt werden, und selbe ganz ruhig fliefst, welche nach dem Erkalten eine crystallinische, aus glänzenden Blättchen bestehende Form zeigt, schnell an der Luft Feuchtigkeit anzieht, sich in Wasser unter Temperaturs-Erhöhung leicht auflöset, im wasserhältigen Zustande **salzsaure Bittererde** ist, und in dieser Form in Meer- und Quellwassern, vorzüglich in den Salzsoolen zu finden ist; man erhält diese Verbindung mittelbar vermög Zersetzung mehrerer Bittererde-Salze mittelst einfacher oder doppelter Zersetzung, z. B. wenn man Magnesia mit Salzsäure behandelt etc., welche jedoch nur

schwer zum Crystallisiren gebracht werden kann, wo es dann Nadeln bildet, die einen salzig unangenehmen bittern Geschmack besitzen, an der Luft zerfliefsen, sich in Wasser und Alkohol leicht auflösen, in der Hitze zuerst einen Theil, beim Glühen aber alle Salzsäure verlieren, wornach reine Bittererde zurückbleibt. Zersetzt wird dieses Salz durch Säuren, Alkalien und doppelte Wahlverwandtschaft, es findet keine medicinische Anwendung, doch ist es oft dem Koch-, Bittersalze etc. beigemengt, und daher auch merkwürdig, da es bei Zersetzung des Kochsalzes durch Bittersalz als Rückstand erhalten wird.

b) Schwefel und Magnium lassen sich nur schwierig durch heftiges Glühen der trockenen schwefelsauern Bittererde, mit Kienrufs und Oehl angemacht, vereinigen, wo eine dunkelgraue, zerreibliche, im Wasser schwer lösliche Masse zurückbleibt, in welch letzterm Zustande sie hydrothionsaure Bittererde darstellt, die als Arzneymittel versucht, und zu diesem Zwecke mittelst Zersetzung einer concentrirten Auflösung des hydrothionsauern Kalkes mittelst einer Bittersalz-Solution, wo Gyps gefällt wird, dargestellt wurde; sie ist gelb, riecht und schmeckt ekelhaft und wird leicht zersetzt.

c) Schwefelsäure und Bittererde, gewöhnlich Bittersalz, schwefelsaure Talkerde, Purgir-, nach seinem Vorkommen auch Saidschützer, Sedlizer, Epsomer, englisches Salz (*Sulfas magnesiae*, *Magnesia sulfurica*, *Sal amarum*, *Sal Saidschützense*, *Seidlitzense*, *Epsomense*, *anglicum*, *catharticum*), nach andern Beziehungen auch Haarsalz, Luftsalz und Gletschersalz genannt, findet sich theils crystallisirt, theils ausgewittert, und in vielen Wässern, auch im Meere aufgelöst, wird sonach entweder als ausgewittertes Salz eingesammelt, oder durch Abdampfen der natürlichen Bitterwasser, wie auch aus der Mutterlauge der Salz- und aus jener der Alaunsiedereyen gewonnen, in welch ersterem und letzterer selbes schon gebildet, in

der Salzlauge aber nebst diesem noch salzsaure Bittererde vorhanden ist, weswegen man derselben Schwefelsäure oder calcinirten Eisenvitriol zusetzt, wo dann durch Abdampfen besagtes Salz herauscrystallisirt; endlich wird auch Bittersalz aus dem Talkschiefer gewonnen, den man, Falls er nicht schon Schwefelmetalle enthält, mit Zusatz von Schwefelkies röstet, dem Verwittern aussetzt, auslaugt, und dann abdampft, wovon im 1. Bande als pharmaceutische Waare S. 203 u. s. w. umständlicher gehandelt wurde.

Das im Handel vorkommende Bittersalz enthält nicht selten salzsaure Bittererde, salzsauern Kalk, Kupfer- und Eisenoxyd beigemengt; um es hiervon zu befreyen, sonach reine schwefelsaure Bittererde, gereinigtes Bittersalz (*Sulfas magnesiae purus*, *Sal amarus depuratus*) darzustellen, wird eine beliebige Menge des besagten Salzes mit der gleichen Quantität kochendem Wasser übergossen, was man in einem steingutenen oder zinnernen Gefäfse vornimmt, und die Flüfsigkeit so lange noch erhitzt, bis die Auflösung erfolgt ist, wornach man diese durchseiht, und unter häufigem Umrühren erkalten läfst; die über den kleinen Crystallen befindliche Lauge wird abgegossen, bis auf die Hälfte abgedampft, und auf gleiche Weise behandelt, bis sich kein schönes weifses Salz mehr absetzt, welches nun in der 3fachen Menge Wasser aufgelöst, zum Crystallisiren gebracht wird.

Durch diese Behandlung wird das Bittersalz von dem vorhandenen salzsauern Kalk und salzsaurer Bittererde, die leicht löslich sind, befreyt; sollte es aber nicht ganz eisen- und kupferfrey seyn, so mufs die in 3 Theilen heifsem Wasser bewirkte Solution mit etwas Bittererde-Hydrat unter öfterm tüchtigen Umschütteln digerirt, bis selbe mit Galläpfel-Tinctur versetzt, nicht mehr getrübt wird, dann filtrirt, und hierauf erst zum Crystallisiren gebracht werden.

Das Bittersalz crystallisirt mit 51 pCt. Wasser in ziemlich grofsen, ungefärbten, durchsichtigen, viersei-

tigen Säulen, mit 2 zugeschärften Flächen, bei gestörter Crystallisation aber nur dergleichen Nadeln, besitzt einen eigenthümlich widerlich bittern Geschmack, verwittert an der Luft nur ganz wenig, braucht 3 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur, und etwas weniger als gleiche Theile kochendes Wasser zur Auflösung; in höherer Temperatur schmilzt es, verliert dann das Wasser, geht in ein weifses Pulver über, das dann nur bei der Glühhitze zu einer undurchsichtigen glasartigen Masse schmilzt, die viel schwerer im Wasser löslich ist, auch eine Quantität davon aufnimmt und eine feste Salzmasse bildet; zersetzt wird es durch reine und kohlensaure Alkalien, dann durch andere Salze vermög doppelter Wahlverwandtschaft.

Die Reinheit dieses Salzes ergibt sich aus dem im 1. Bande S. 205 Gesagten, nämlich es mufs ungefärbt seyn, an der Luft nicht feucht werden oder leicht verwittern, sich im Wasser vollkommen auflösen, die Auflösung mit eisenblausauerm Kali versetzt, keine metallische Beimengungen, mit schwefelsaurer Silberoxydlösung keine salzsauern Salze anzeigen, die sich mit heifsem Weingeist ausziehen und näher untersuchen lassen, endlich mit kohlensauern Alkalien versetzt, einen häufigen voluminösen, weifsen Niederschlag hervorbringen, weil es sonst Glaubersalz beigemengt enthielte, und Falls gar kein Präcipitat erfolgt, es blofs Glaubersalz ist; um die Menge des letztern Salzes, welches der schwefelsauern Bittererde beigemengt wurde, zu erforschen, verfährt man am besten folgendermassen: Eine bestimmte Menge, z. B. 1 Loth desselben wird im Wasser aufgelöst, die Auflösung mit salpeter- oder essigsauerm Baryt so lange versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, ohne aber etwas mehr hinzuzusetzen, sonst müfste man verdünnte Schwefelsäure zutropfen, um den Baryt abzuscheiden; die Flüfsigkeit wird nun vom gebildeten Niederschlage abgegossen, letzterer ausgesüfst, sämmtliche Fluida in einem Porzellängefäfse zur Trockenheit abgedampft, und das erhaltene Salz in einem kleinen hessischen Tiegel so lange geglüht, als sich noch etwas Gasförmiges entwickelt, worauf man den Tiegel überkühlen läfst, auf den Inhalt destillirtes Wasser giefst, dieses einigemal wiederholt, damit alles Löaliche von selbem aufgenommen wird, wozu man es auch im-

mer bis zum Aufwallen erhitzen kann, und dann, wenn sich das Unlösliche abgesetzt hat, abgiefst; die abgegossenen Flüfsigkeiten werden nun untersucht, ob sie stark alkalisch schmecken, und wie viel sie verdünnte Schwefelsäure zur Neutralisation brauchen, denn durch die oben benannten Barytsalze wird sowohl das Bitter- als auch vorhandene Glaubersalz zersetzt, schwefelsaurer Baryt gefällt, wornach in der Flüfsigkeit salpeter- oder essigsaures Natron und so auch Bittererde aufgelöst bleiben wird, die in der Hitze ihre Säure im zersetzten Zustande fahren lassen, während Bittererde und Natron im Rückstande bleiben, wovon letzteres im Wasser leicht, von ersterm aber, wie unter dessen Eigenschaften angeführt, nur äufserst wenig aufgenommen wird, demnach aus der Menge der zurückgebliebenen Bittererde, und aus jener der verbrauchten Schwefelsäure, so wie nach dem Abdampfen der neutralisirten Flüfsigkeit das Verhältnifs beider Salze bestimmt werden kann, demnach auch, wenn blofs Glaubersalz vorhanden war, keine Bittererde im Rückstande bleiben, so wie umgekehrt aus selber das Wasser nur wenig aufnehmen wird. — Nach *Guibourt* soll man die zu untersuchende Bittersalzlösung mit kohlensauerm Ammoniak zersetzen u. s. w. allein diese Methode hat sich als zu unverlässig gezeigt, da das Bittersalz auf diese Weise nicht immer völlig zersetzt wird, sondern mit dem gebildeten schwefelsauern Ammoniak leicht ein Doppelsalz bildet. Die Methode, das zu untersuchende Salz mit Kohle zu glühen, wird wegen nicht immer vollständiger Zersetzung des Glaubersalzes kein ganz sicheres Resultat liefern.

Die Auflösung des Bittersalzes im Wasser mit verschiedenen Zusätzen findet medicinische Anwendung, und zwar:

a) 1 Unze Bittersalz, 10 Gran Salpeter in 1 Pf. Brunnenwasser aufgelöst als Luftwasser.

b) 1 Unze Bittersalz, 10 Gran Magnesia mit 1 Pf. frischem Brunnenwasser in einer Flasche übergossen und gut verstopft unter öfterm Umschütteln vorräthig gehalten, als künstliches Seidlitzer Wasser (*Aqua mineralis Seidlitzense, Potio cathartica*).

c) 4 Drachmen Bittersalz, 18 Gran salzsaure Bittererde, und 9 Gran Magnesia in 16 Unzen kohlensäurehältigem Wasser (S. 514) aufgelöst als künstliches Saidschützer oder auch Seidlitzer Wasser.

d) 3 Unzen Bittersalz, 1 Drachme Magnesia in 24 Unzen koh-

lensäurehältigem Wasser aufgelöst, als künstliches Bitterwasser (*Aqua amara artific.*).

Eine Doppelverbindung von 2 Theilen Bittersalz, 1 Theil schwefelsaures Natron in Wasser aufgelöst und zum Crystallisiren gebracht, heifst *Sal Modenense artificiale.*

d) Kohlensäure und Bittererde. Beide Stoffe verbinden sich nach *Berzelius* in 2 Verhältnifsen. Wird gewöhnliche Magnesia in kohlensäurehältigem Wasser so lange eingetragen, als noch etwas aufgenommen wird, so erhält man eine bitterschmeckende Flüfsigkeit, die doppelt kohlensaure Bittererde aufgelöst hat und als solche in den Mineralwässern vorkömmt; überläfst man diese dem freywilligen Verdunsten, so schiefst ein Salz in kleinen, ungefärbten, durchsichtigen, sechsseitigen, zugespitzten Prismen — neutrale kohlensaure Bittererde — an, welches auch erhalten wird, wenn man eine concentrirte Auflösung des Bittersalzes kalt mit gelösten doppelt kohlensauerm Natron versetzt, und Alles ruhig stehen läfst. Dieses Salz hat einen bitterlichen Geschmack, verliert an trockener Luft das Crystallwasser, wird milchweifs und undurchsichtig, ohne aber zu Pulver zu zerfallen; in kaltes Wasser gebracht, bildet sich wieder das saure Salz, welches sich auflöset, worauf eine basische Verbindung zurück bleibt; mit heifsem Wasser behandelt, entweicht Kohlensäure, und es setzt sich ein weifses Pulver ab, das nach *Berzelius* eine Verbindung von kohlensaurer Bittererde und Bittererdehydrat ist, und die officinelle

Magnesia, weifse oder Bittersalzmagnesia, auch kohlensaure Talkerde, basisch kohlensaure Bittererdehydrat (*Carbonas magnesiae, Protocarbonas magnesii, Carbonas magnesiae cum aqua, Magnesia subcarbonica, Carbonas magnesicus cum Hydrate magnesico, Magnesia alba seu muriae vel acetata, Magnesia salis amari*) genannt, dargestellt. Dieses Präparat wurde zu Anfang des 18. Jahrhunderts in Rom aus der Mutterlauge der Salpetersie-

dereyen gewonnen und unter dem Namen *Magnesia alba* verkauft. Durch *Valentini* wurde ihre Bereitungsart bekannt gemacht und dann *Magnesia nitri* genannt. *Black* schied sie aus Kochsalzmutterlauge aus, daher der Name *Magnesia muriae*; jetzt wird sie sowohl aus dieser, wie z. B. zu Hall in Tyrol, mittelst Zersetzung des aus dem Harne erhaltenen kohlensauern Ammoniaks (S. 414), wie auch aus den Bittersalzwässern in Böhmen durch Fällung mittelst kohlensauerm Kali bereitet, dann in Handel gesetzt, daher die Magnesia ein Handelsartikel ist, und im 1. Bande S. 207 sowohl der Bereitungsart als der Beschaffenheit nach beschrieben wurde.

§. 501. Nach dem österreichischen Dispensatorium ist sowohl die käufliche weifse, oder die sogenannte Salzmagnesia (*Magnesia muriae venalis seu Carbonas magnesiae venalis*) vorräthig zu halten, als auch dieses Präparat aus dem Bittersalze darzustellen; die im vorigen Apothekerbuche angeführte Salpetermagnesia (*Magnesia nitri*), ist nicht mehr zu führen erlaubt, da selbe, wie im 1 Band S. 207 bemerkt, nicht allein meist aus kohlensauerm Kalk besteht, sondern derselbe während dem Trocknen in starker Hitze zum Theil in ätzenden Zustand übergegangen ist. Die betreffende Vorschrift lautet folgendermassen: 1 Pf. schwefelsaure Bittererde, und eben so viel kohlensaures Kali, jedes für sich in 20 Theilen destillirtem Wasser durch Kochen in einem zinnernen oder silbernen Gefäfse aufzulösen, jede Auflösung besonders zu filtriren, dann unter beständigem Umrühren zusammen zu giefsen, und ein oder mehrere Male zum Aufwallen zu bringen, worauf man alles ruhig stehen und erkalten läfst; das sich hierdurch abscheidende Pulver wird mit destillirtem Wasser vollkommen ausgesüfst, getrocknet und aufbewahrt.

Hierbei ist Folgendes zu bemerken:

a) Das Bittersalz und das kohlensaure Kali müssen, um ein reines Präparat zu erhalten, rein seyn, demnach ersteres nicht

salzsauern Kalk und Metalle, letsteres nicht Kieselsäure enthalten.

b) Sowohl zur Auflösung der Salze als auch zum Aussüfsen mufs destillirtes Wasser genommen werden, sonst ist die Absicht des Dispensatoriums, ein kalkfreyes Präparat darzustellen, vereitelt, denn aus dem Brunnenwasser werden die vorhandenen Kalksalze durch das kohlensaure Kali zersetzt und gefällt.

c) Es ist besser, die Kaliauflösung in jene des Bittersalzes zu giefsen, als umgekehrt, weil dadurch der Niederschlag lockerer ausfällt, auch darf man das fortwährende Umrühren nicht aufser Acht lassen, was am besten mit einer reinen hölzernen Spatel vorgenommen wird.

d) Das Kochen darf nicht zu lange fortgesetzt, aber auch nicht zu früh unterbrochen werden; der günstigste Augenblick ist jener, wo der entstandene weifse Niederschlag sich schnell absetzt.

e) Gut ist es, die noch heifse Flüfsigkeit durch dichte Leinwand zu coliren, und die zurückbleibende Magnesia in einem steingutenen oder ähnlichen Gefäfse so lange mit heifsem destillirten, oder doch wenigstens reinem Regenwasser auszuwaschen, bis das letzte abfliefsende Fluidum keine salzigen Bestandtheile mehr enthält.

f) Da das Trocknen auf die Beschaffenheit des Präparates Einfluss hat, so soll dieses weder zu schnell noch zu langsam geschehen; am besten ist es, den Niederschlag zwischen dichter Leinwand gelinde auszupressen, dann die erhaltene Masse in kleinere Stücke zu zerschneiden und bei einer Temperatur von beiläufig 36° R. auszutrocknen. Um die Magnesia dann in Pulverform zu bringen, reibt man sie durch ein feines Drahtsieb.

g) Die Aufbewahrung der Magnesia geschieht entweder in hölzernen, inwendig mit Papier ausgefütterten Kästen, die mit passenden Deckeln, um das Einfallen von Staub u. s. w. zu verhindern versehen sind, oder in blechernen, genau schliefsenden Schatullen, oder auch in Gläsern.

Der Vorgang bei Bildung dieses Präparates ist nach *Berzelius* folgender: Bittersalz und kohlensaures Kali zersetzen sich gegenseitig; nämlich es bildet sich kohlensaure Bittererde und schwefelsaures Kali, von ersterer gibt aber ein Theil, durch die Gegenwart des Wassers veranlafst, Kohlensäure ab, nimmt dafür Was-

ser auf und geht in Hydratzustand, die frey gewordene Kohlensäure tritt an einen andern Theil kohlensaure Bittererde, die sich im Wasser aufgelöst hält, über. Das Bittererdehydrat mit dem unverändert gebliebenen Antheil kohlensaurer Bittererde fällt sonach zu Boden, und bildet die Magnesia; wird daher Bittersalz mit kohlensauerm Kali oder Natron ohne Anwendung von Wärme zersetzt, so fällt nicht alle Bittererde als Magnesia heraus, sondern ein Theil bleibt als doppelt kohlensaure Bittererde aufgelöst; während dem Kochen wird aber das aufgelöst gebliebene saure Salz zersetzt, Kohlensäure gasförmig ausgeschieden, und dadurch die Quantität der Magnesia vermehrt, so, dafs nichts von kohlensaurer Bittererde mehr aufgelöst bleibt. Aus dem proportionellen Verhältnifse der respectiven Sauerstoffmenge aller in Verbindung stehender Körper folgert nun *Berzelius*, dafs die officinelle Magnesia eine Doppelverbindung von kohlensaurer Bittererde mit Bittererdehydrat sey, in welch letzterm das Wasser die Stelle einer Säure vertritt. Nach andern Ansichten ist die Magnesia basisch kohlensaure Bittererde, das auch Wasser, und je nach der Bereitung mehr oder weniger neutrale kohlensaure Bittererde enthält.

§. 562. Bei diesem Präparate kömmt es gleichfalls darauf an, dafs solches von immer gleichförmiger Beschaffenheit vorhanden sey, weil, wenn selbes mit andern stark wirkenden Substanzen, z. B. Opium, Goldschwefel, Kermes etc. gemengt, und das so dargestellte Pulver nicht in abgetheilten Portionen dispensirt, sondern nach einem bestimmten Volumen z. B. caffeelöffelweise (also nicht nach dem Gewichte) einzunehmen verordnet, ein ungleichförmiges Arzneymittel erhalten wird, denn eine Quantität minder lockere Magnesia mit dergleichen pulverigen Substanzen vermengt, wird ein geringeres Volumen einnehmen, als es bei einem lockern Präparate der Fall ist. Da in der Regel eine lockere Magnesia mehr geschätzt wird — obgleich viele Aerzte die schwerere vorziehen — so mufs

man die vorangegebenen Regeln genau berücksichtigen, insbesondere hat, nebst grofser Verdünnung der Salzauflösungen, auch der Umstand hierauf Einfluſs, daſs nicht alles Bittersalz zersetzt werde, demnach darf nie mehr kohlensaures Kali als das vorgeschriebene Verhältniſs genommen werden, denn 100 Theile Bittersalz bedürfen bei 112 Theilen kohlensaures Kali zur eigentlichen Zersetzung; jedoch ist dann der Niederschlag kalihältig; vom kohlensauern Natron bedarf oben angegebene Quantität Bittersalz 78 Theile (vom Crystallisirten aber 163,3 Theile) zur Zersetzung; jedoch wird nach Mosander (*Berzelius* Lehrbuch der Chemie 2. B. S. 656) aus einer kochenden Bittersalzauflösung durch kohlensaures Natron mehr Niederschlag erhalten, als es eigentlich seyn sollte, weil sich eine gewisse Quantität natronhältiges Doppelsalz bildet, das durch Kochen nicht, durch Aussüſsen nur zum Theil unter Bildung eines sauern löslichen Salzes, während dem Ausglühen aber gänzlich zersetzt wird, wornach sich durch Auslaugen kohlensaures Natron auflöset, während Bittererde zurückbleibt; ohne Anwendung von Wärme läſst sich nach Prof. *Trommsdorff* und *Geiger* lockere Magnesia folgendermassen darstellen:

Wenn man 8 Theile reines Bittersalz in 48 Theilen kaltem reinen Wasser auflöst, filtrirt, und eine gleichfalls filtrirte Lösung, aus $13\frac{1}{2}$ Theilen einfach kohlensauerm Natron und der doppelten Menge kaltem Wasser bestehend, zusetzt, darauf Alles gut unter einander rührt, und den Niederschlag absetzen läſst, die klare Flüſsigkeit dann ab-, auf den Rückstand kaltes reines Wasser gieſst, und wie vorhin verfährt, was man einigemal wiederholt, um alle salzigen Theile möglichst zu entfernen. Der Präcipitat wird nun auf ein Filtrum gesammelt, vollends ausgesüſst, dann wohl bedeckt an einen warmen Ort zum Trocknen hingestellt. Der Vorgang hierbei wird folgender Weise erklärt: Schwefelsaure Bittererde und

kohlensaures Natron zersetzen sich vermög Tauschverbindung, und es bildet sich schwefelsaures Natron und kohlensaure Bittererde, und zwar eine basische *) und eine saure; letztere bleibt aufgelöst, erstere fällt zu Boden; da aber ein Ueberschufs von kohlensauerm Natron, nämlich mehr als zur Zersetzung des Bittersalzes nothwendig ist, angewendet wurde, so fällt mehr basisches und neutrales Salz zu Boden, da dem sauern Kohlensäure entzogen wird, und sich doppelt kohlensaures Natron bildet, das jedoch nach eigener Erfahrung noch eine bedeutende Menge von jenem Salze gelöst enthält, indem sich beim Erhitzen der Flüfsigkeit unter Entwicklung der Kohlensäure Magnesia, obwohl minder locker, niederschlägt.

Die so gewonnene Magnesia wird zum Unterschiede des, auf nach beschriebene Weise mittelst Anwendung der Siedhitze ausgeschiedenen Präparates *Magnesia carbonica levior*, dieses aber *Magnesia carbonica ponderosior* genannt; besagte von *Bucholz* angegebene Vorschrift lautet: 8 Theile Bittersalz werden in 48 Theilen kochendem Wasser aufgelöst, und hierzu eine gleichfalls siedendheifse Auflösung von 0½ Theilen kohlensauerm Natron in 18 Theilen Wasser bewirkt, zugegossen, noch eine Viertelstunde gekocht, darauf filtrirt, und wie oben angegeben, verfahren.— Auch die Frostkälte soll auf die Lockerheit der Magnesia Einfluss haben.

---

*) Diese Verbindung ist demnach anders zusammengesetzt, als die aus der heifsen Flüfsigkeit gefällte Magnesia, welch letztere nach *Berzelius* aus 3 Verhältnifsen kohlensaurer Bittererde, und 1 Atom Bittererde-Hydrat zusammengesetzt ist, und in 100 Theilen 43,2 Bittererde 36,4 Kohlensäure und 20,4 Wasser enthält, während erstere nach *Bucholz* aus 33 Bittererde, 32 Kohlensäure und 35 Wasser besteht; oben benannte Chemiker halten die Magnesia aus neutraler und basisch kohlensaurer Bittererde zusammengesetzt, und suchen den Unterschied zwischen beiden Arten in dem verschiedenen Verhältnifs vorangeführter Salze.

Die übrigen Pharmacopöen lassen die Magnesia auf die vorbeschriebene Weise, nur in veränderlicher Quantität der Zuthaten und mit wenigen Abweichungen in der Manipulation darstellen.

§. 563. Die Magnesia bildet eine weifse, feste, aber nicht harte Masse, die sich leicht mit den Fingern zerdrücken läfst, dabei ein Knirschen und eigenes Gefühl hervorbringt; zerrieben bildet selbe ein sehr weifses, lockeres, fein anzufühlendes, leichtes Pulver ohne Geruch und Geschmack, löset sich nach *Fyfe* in 2,500 kalten und 9,000 heifsem Wasser auf, welche Auflösung gleichfalls schwach alkalisch reagirt; von kohlensauerm Wasser wird es dagegen, wie schon bemerkt, in gröfserer Quantität aufgenommen; in höherer Temperatur entweicht die Kohlensäure und das Wasser, wornach reine Bittererde bleibt zurück.

Fehlerhaft ist die Magnesia, wenn sie eine grauweifse Farbe und grobkörnige Beschaffenheit besitzt, sich nicht leicht zerdrücken läfst, dem damit digerirten Wasser einen salzigen Geschmack mittheilt, sich in Salpetersäure wegen vorhandener Kieselerde nicht vollständig auflöset, und die Auflösung mit salpetersauerm Baryt und Silberauflösung, dann kleesauerm Ammoniak einen Niederschlag gibt, welcher die S. 864 angeführten Beimengungen anzeigt. — Wird die Magnesia während dem Glühen roth, so enthält sie Selen — vom selenhältigen Schwefelkies, womit der Talkschiefer (S. 866) geröstet wurde, herrührend — jedoch kann die Farbe auch einen Eisen- oder Mangangehalt andeuten, der in den Mineralwässern enthalten ist, und durch das Alkali gefällt wurde.

Unter dem Namen *Aqua magnesiae* ist nach mehreren Pharmacopöen die Auflösung der sauern kohlensauern Bittererde officinell, welche erhalten wird, wenn man Wasser mit so viel Kohlensäure imprägnirt, als sich auf die S. 514 angegebene Weise mit selbem vereinigen läfst, und in die mit jenem angefüllten Flaschen in kleinen Portionen zerriebene Magnesia einträgt, bis nichts mehr aufgenommen wird, aber nach jedem Eintragen die Flasche schnell und gut verstopft.

Die französische Pharmacopöe führt auch künstliches Pyrmonterwasser (*Aqua pyrmontana factitia*) an, und zwar sollen in 20½ Unzen, in einer Flasche befindlichen des mit Kohlensäure

imprägnirten Wassers 12 Gran Magnesia, 8 Gr. Bittersalz, 2 Gr. Kochsalz und 1 Gr. kohlensaures Eisenoxydul aufgelöst und gut verstopft aufbewahrt werden.

Die neuest von *Berzelius* 1828 entdeckte Thorinerde hat gar keine pharmaceutische Beziehung, und ist auch in zu geringer Quantität zu finden, demnach auch nicht in chemischer Hinsicht wichtig.

c) *Metalle deren Oxyde man alkalische Erden nennt.*

1. *Baryum.*

§. 564. Das Baryum oder Barytium (*Baryum*) ist die metallische Grundlage des Baryts, die von *Davy* 1808 entdeckt, und von selbem dadurch dargestellt wurde, dafs er Baryumoxydhydrat auf eine Metallschale brachte, in dasselbe eine Vertiefung machte, in welche Quecksilber gegeben, und mit diesem der negative Pol einer mächtigen *Volta*'schen Säule in Verbindung gesetzt, während der positive Pol auf die Metallplatte geleitet wurde, wornach das Baryumoxyd eine Zersetzung erleidet, dessen Sauerstoff entweicht, das Baryum sich aber mit dem Quecksilber vereiniget, welch erhaltenes Amalgam in einer Glasröhre mit Zusatz von Steinöhl erhitzt wurde, wo sich zuerst letzteres — und damit die atmosphärische Luft, dann das Quecksilber verflüchtiget, sonach Baryum zurückbleibt, das in der nun zugeschmolzenen Röhre aufbewahrt wird.

Selbes hat eine dunkelgraue Farbe, geringen Glanz, ist wenig dehnbar, und besitzt ein specifisches Gewicht, das schwerer als Vitriolöhl ist, an der Luft nach und nach, im Wasser aber schnell unter Wasserstoffgasentwicklung oxydirt wird, sonst strengflüfsig ist, und mit den meisten einfachen Körpern in Verbindung geht.

§. 565. Baryum und Sauerstoff. Man hat bis jetzt zwey Verbindungsstufen beider Körper dargestellt, und zwar:

a) Das Baryumoxyd, gewöhnlich nur Baryt, auch Aetzbaryt, Baryt-oder Schwererde genannt, welches von *Scheele* 1774 entdeckt, darauf von andern Chemikern näher untersucht und be-

schrieben wurde; selbes kömmt in der Natur fast nur an Schwefel- und Kohlensäure gebunden vor; durch die Kunst wird es daher nie durch Oxydation des Baryums dargestellt, sondern aus andern Verbindungen abgeschieden, wozu es vorzüglich folgende Methoden gibt:

1. Man erhitzt salpetersauern Baryt in einem zur Hälfte damit angefüllten und leicht bedeckten Porzellän- oder Silbertiegel — damit keine Asche und Kohlenstaub einfalle — so lange, als noch eine Gasentwicklung statt findet, während welchem nämlich die Salpetersäure zersetzt wird, und gröfstentheils als Sauer- und Stickstoff davon geht. Der Tiegelinhalt wird noch vor dem Erkalten in wohlzuverschliefsende Gefäfse gebracht — der anhängende Theil kann mit kochendem Wasser ausgelaugt und als Barytwasser verwendet werden.

2. Man vermengt kohlensauern Baryt mit $\frac{1}{10}$ Kienrufs, macht hieraus mit etwas Traganthschleim eine Masse, formt diese zu einer Kugel, die man in einen mit Kohlenpulver ausgefütterten Tiegel legt, noch mit Kohlenpulver bestreut, und dann gut bedeckt einer heftigen Hitze durch ungefähr eine Stunde aussetzt, während welcher die Kohlensäure durch Aufnahme von Kohlenstoff in Kohlenoxydgas verwandelt wird, das entweicht, und so reinen Baryt, obgleich mit Kohle und meistens noch mit unzersetzten kohlensauerm Salze vermengt, zurück läfst, weswegen man die geglühte Masse mit kochendem Wasser auslaugen, die erhaltene Flüfsigkeit in bedeckten Gefäfsen schnell filtriren, und dann in einer Retorte concentriren mufs, um die Anziehung von Kohlensäure zu verhindern; nach dem Erkalten des Retorteninhalts wird dann das Baryumoxyd crystallisirt erhalten.

Man kann auch Barytsalzauflösungen durch Aetzkali zersetzen, wo das schwer lösliche Hydrat des Baryts gefällt wird, oder flüfsig hydrothionsauern Baryt mit Kupferoxyd schütteln oder erhitzen, bis die Lauge farbenlos geworden ist, und die Bleyzuckersolution

nicht mehr trübt, wo Schwefelkupfer gefällt, und Baryt im Wasser aufgelöst bleibt.

Der reine Baryt bildet eine grauweifse, zerreibliche poröse Masse, die einen scharfen laugenhaften Geschmack, eine stark alkalische Reaction und ein specifisches Gewicht bei 4,0 besitzt, thierische Stoffe zerstört und giftig wirkt, an der Luft Feuchtigkeit und Kohlensäure anzieht, und zu einem weifsen Pulver zerfällt; mit Wasser angefeuchtet erhitzt sie sich eben so, wie der gebrannte Kalk, und stellt dann gleichfalls ein weifses feines Pulver dar, mit etwas mehr Wasser übergossen, erhärtet solches zu einer festen crystallinischen Masse; übrigens braucht derselbe ungefähr 200 Theile kaltes, und bei 20 Theile heifses Wasser zur Lösung, welche Flüfsigkeit dann Barytwasser heifst. Im Ofenfeuer ist das Baryumoxyd unschmelzbar, und fliefst nur in der Hitze des Knallgasgebläses; mit Säuren liefert es Salze.

§. 566. Das aus der wässerigen Lösung sich herauscrystallisirende Baryumoxydhydrat bildet ungefärbte 4seitig säulenförmige Crystalle, hat gleichfalls einen scharfen ätzenden Geschmack, und ein spec. Gewicht = 4,0, wirkt auf den thierischen Organismus wie Gift, zieht an der Luft Kohlensäure an, braucht nur 24 Theile kaltes, 2 Theile heifses Wasser und 200 Theile Alkohol zur Lösung; einer höhern Temperatur ausgesetzt, schmilzt diese Verbindung zuerst in ihrem Crystallwasser, das entweicht, wornach das Baryumoxydhydrat in Gestalt eines Pulvers zurück bleibt; erhitzt man dieses stärker, so wird es wie Oehl flüfsig, und gesteht nach dem Erkalten zu einer crystallinischen Masse, die dem geschmolzenen Kalihydrat nicht unähnlich, und gleichfalls Baryumoxydhydrat, aber ohne Crystallwasser ist, nun aber 48 Theile kaltes und 12 Theile heifses Wasser zur Lösung braucht; das Hydratwasser läfst der Baryt, selbst bei der gröfsten Hitze nicht, sondern nur dann fahren, wenn er mit Säuren in Berührung kömmt.

Das Barytwasser ist wie das Kalkwasser farbenlos, besitzt einen zusammenziehend alkalischen Geschmack, zieht an der Luft schnell Kohlensäure an, wornach sich Anfangs ein Häutchen vom entstandenen kohlensauern Baryt bildet, das dann in pulveriger Gestalt zu Boden fällt. — Auch andern Körpern entzieht es Kohlensäure, und wird daher, wie das Kalkwasser, als Reagens auf benannten Stoff gebraucht, und in vielen Fällen dem Kalkwasser vorgezogen; auserdem ist Baryt ein sehr empfindliches Reagens auf Schwefelsäure, denn das hierdurch entstehende Salz ist im Wasser ganz unlöslich.

§. 567. b) Das Baryumhyperoxyd wird erhalten, wenn man über den in einer Porzellänröhre glühenden Baryt reines Sauerstoffgas so lange leitet, als noch welches aufgenommen wird, wornach eine grauweifse Masse zurück bleibt, die ein weifses pulveriges Hydrat bildet, in kaltem Wasser nur wenig löslich ist, mit heifsem Wasser in Berührung gebracht, Sauerstoff fahren läfst, so auch der Luft ausgesetzt, um im letztern Falle Kohlensäure aufnehmen zu können; übrigens ist diese Verbindung leichter schmelzbar als Baryt, wird heftig geglüht, zersetzt, erleidet im aufgelösten Zustande durch alle Säuren eine Zersetzung, indem sich diese mit dem Baryt, der Sauerstoff aber mit dem Wasser verbindet, worauf sich auch die Bildung des oxygenirten Wassers gründet; auch wenn salpetersaurer Baryt nicht lange genug geglüht wurde, bleibt Baryumhyperoxyd zurück.

§. 568. Von den Verbindungen des Baryums mit andern Stoffen sind folgende für die Pharmacie wichtig:

a) Baryum und Chlor. Das Baryumchlorid, auch Chlorbarytium (*Baryum chloratum*), in Verbindung mit Wasser auch salzsaurer Baryt genannt, kann zwar durch unmittelbare Vereinigung, oder auch dadurch erzeugt werden, dafs man Chlorwasserstoffgas mit glühendem Baryt in Berührung setzt, wo unter Wasserbildung oben angeführte Verbindung

zurückbleibt, gewöhnlich wird aber der salz- oder hydrochlorsaure Baryt, die salzsaure Schwererde, crystallisirtes Baryumchlorid (*Murias barytae, Baryta muriatica, Terra ponderosa salita, Baryum chloratum, Chloridum baryi*) von *Scheele*, entdeckt und von *Wiegleb*, *Hoffmann*, *Drieſsen* etc. näher beschrieben, mittelst andern Barytsalzen dargestellt, und zwar wird nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe ein Pfund gepulverter, natürlich schwefelsaurer Baryt mit einer und einer halben Unze Kohlenpulver vermengt, mittelst einer hinreichenden Menge Terpenthinöhl kleine Kugeln daraus formirt, die man trocknet, und in einem Schmelztiegel zwischen Kohlenpulver durch zwey Stunden lang glühen läfst. Der erhaltene Schwefelbaryt wird gepulvert, in einer hinreichenden Menge destillirtem Wasser zur vollständigen Auflösung gekocht, noch heifs filtrirt, und mit einer hinlänglichen Menge verdünnter Salzsäure versetzt. Die durch ruhiges Absetzen klar gewordene Flüfsigkeit wird abgegossen, filtrirt, in einem gläsernen oder porzellänenen Gefäfse zur Trockenheit abgedampft, das erhaltene Salz in einem Schmelztiegel geglüht, dann wieder in destillirtem Wasser aufgelöset, und durch Abdampfen zum Crystallisiren gebracht. Die zuletzt anschiefsenden Crystalle, welche salzsauern Strontian enthalten, werden entfernt, die erstern aber in einem gläsernen Gefäfse aufbewahrt.

Zu bemerken ist:

a) Der schwefelsaure Baryt mufs äufserst fein gepulvert seyn, indem sonst die Zersetzung schwieriger erfolgt, auch mit dem Kohlenpulver innig vermengt, woraus entweder mit Terpenthinöhl, Leinöhl, oder am besten mit Stärkkleister angemacht, kleine Kugeln geformt werden.

b) Der irdene Schmelztiegel, den man zum Glühen verwendet, mufs feuerfest seyn, um die zur Zersetzung des Schwerspaths nothwendig hohe Temperatur aushalten zu können. In diesen werden die getrockneten Kugeln so eingelegt, dafs alle Räume zwischen denselben mit Kohlenpulver ausgefüllt, wie auch mit einer Lage desselben bedeckt werden.

c) Der Ofen, dessen man sich zum Glühen obigen Gemenges bedient, muſs geeignet seyn, darin eine hohe Temperatur hervorzubringen, deſswegen muſs er einen guten Zug haben, und um im Innern die Hitze zu vermehren, mit einer Kuppel versehen seyn. Uebrigens darf das Feuer nur allmälig vermehrt werden, damit der Tiegel durch die gewaltige Hitze nicht gleich Anfangs reiſse.

d) Das Auskochen der geglüheten Masse muſs alsogleich, nachdem sie gepulvert worden ist, mit dem 6 bis 10fachen Gewichte destillirtem Wasser in einem porzellänenen oder steingutenen Gefäſse, durch eine Viertelstunde geschehen, worauf man die Flüſsigkeit filtrirt, und den Rückstand nochmals auskocht.

e) Die Zersetzung der erhaltenen Flüſsigkeit nimmt man dergestalt vor, daſs sie in ein geräumiges Gefäſs, und dieses an einen freyen Ort gebracht wird (um von dem entweichenden Schwefelwasserstoff nicht belästiget zu werden), worauf unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Stabe so lange in kleinen Portionen reine verdünnte Salzsäure zugesetzt wird, als noch eine Gasentwicklung statt findet, ohne aber zu viel von derselben zuzusetzen, um nicht etwa vorhandene Metalle aufzulösen; weſswegen man eine kleine Menge obiger Flüſsigkeit zurückbehalten, und diese dann zusetzen kann, wenn eine Portion der filtrirten und erwärmten salzsauern Barytauflösung etwas sauer reagirt. Uebrigens muſs man auch die S. 458 *l*) angegebene Vorsicht beobachten.

f) Das Glühen des zur Trockenheit abgedampften Salzes muſs in einem reinen und bedeckten hessischen Schmelztiegel, bei allmälig verstärktem Feuer durch eine halbe Stunde, oder überhaupt so lange geschehen, bis sich nichts Gasartiges mehr entwickelt.

g) Sollte die durch Auflösen der geglühten Masse erhaltene Flüſsigkeit gefärbt, mithin metallhältig seyn, so kocht man selbe mit etwas kohlensauerm Baryt (erhalten durch Zerlegung des reinen salzsauern Baryts mittelst kohlensauerm Ammoniak), worauf man sie filtrirt, und wenn solche wasserhell ist, bis zur Erscheinung einer Salzhaut, in dem oben erwähnten Gefäſse abdampft, und dann dem Erkalten überläſst. Die Crystalle werden zwischen Löschpapier getrocknet.

h) Um den salzsauern Strontian von den durch weiteres Abdampfen der Mutterlauge erhaltenen Crystallen zu entfernen, digerirt man selbe im gepulverten Zustande mit starkem Alkohol,

worauf man das Zurückbleibende durch Auflösen, Abdampfen etc. auf reinen salzsauern Baryt benützen kann.

Erklärung. Der Vorgang bei Darstellung dieses Präparates besteht in Folgendem: Durch das Glühen des Schwerspaths mit Kohle wird ersterer, aus Schwefelsäure und Baryt bestehend, zersetzt; beide geben ihr Oxygen an den Kohlenstoff ab, wornach Kohlenoxydgas entwickelt wird und Schwefelbaryum im Rückstande bleibt, jedoch erfolgt nicht immer die Reduction vollständig, so dafs auch unterschwefligsaurer Baryt gebildet wird; kömmt nun die geglühte Masse mit Wasser in Berührung, so erfolgt eine partielle Zersetzung des letztern, dessen Sauerstoff mit dem Baryum, das Hydrogen mit dem Schwefel in Vereinigung geht, und hydrothionsaurer Baryt gebildet wird, der nebst dem schon vorhandenen unterschwefligsauern Baryt in dem übrigen Wasser aufgelöst bleibt; kömmt nun Salzsäure hinzu, so wird der beim Schwefelniederschlag angegebene Erfolg statt finden, die zugesetzte Säure tritt nämlich an sämmtlichen Baryt, und scheidet sowohl die unterschweflige als Hydrothionsäure aus; erstere zerfällt in Schwefel- und schweflige Säure, welch letztere einen verhältnifsmäfsigen Antheil Schwefelwasserstoff zersetzt, und zwar, indem, wie S. 459 angegeben, aus dem Hydrogen der letztern und dem Oxygen jener Säure Wasser gebildet wird, wornach von beiden Säuren Schwefel abgeschieden wird, und das unzersetzt gebliebene Hydrothiongas entweicht; durch letzteres werden die etwa vorhandenen Metalle, besonders das Kupfer und Eisen gefällt, durch die im Uebermafs zugesetzte Salzsäure aber wieder aufgelöst, weswegen die Abscheidung des gebildeten salzsauern Eisens, nebst der überschüfsigen Säure durch Glühen, oder wie angegeben, durch reinen oder kohlensauern Baryt, Umcrystallisiren etc. geschehen mufs.

§. 569. Bei der gewöhnlichen Construction pharmaceutischer Oefen gelingt sehr selten die vollständige Reduction des Schwerspathes, weil die hierzu nöthige Hitze

nicht hervorgebracht werden kann; dieses hat in so ferne keinen Einfluss, als der unzersetzt gebliebene Schwerspath nach dem Auskochen im Rückstande bleibt und gelegentlich wieder benützt werden kann. Um besagte Zersetzung des Schwerspathes auch in minderer Hitze zu bewirken, hat *Bucholz* angerathen, selbem die Hälfte seines Gewichtes Kochsalz — nebst der gehörigen Menge Kohlenpulver — zuzusetzen, welches Salz hier als Schmelzmittel wirkt, wornach die Reduction besser erfolgen kann, jedoch sind dann nur die ersten Crystalle rein, die später sich absetzenden haben eingeschlossenes Kochsalz, von welchem das in Rede stehende Präparat nur durch neuerliches, und wenn nöthig, wiederholtes Auflösen gereiniget werden kann, oder man zersetzt die erste Auflösung gleich mit kohlensauerm Ammoniak und löset den gefällten kohlensauern Ammoniak von neuem in Salzsäure auf. Die bayerische, hessische u. a. Pharmacopöen, und so auch mehrere Chemiker geben zur Darstellung des salzsauern Baryts folgende Vorschrift: Gleiche Theile fein gepulverter Schwerspath und Calciumchlorid werden genau vermengt in einem irdenen Tiegel bei vorsichtiger Feuerung, die bis zur Rothglühhitze gesteigert wird, nach Verhältniss der Masse, eine Stunde oder auch länger bis zum Schmelzen, am besten aber so lange erhitzt, bis eine Probe herausgenommen, an einen feuchten Ort gebracht, keine Neigung zum Zerfliessen zeigt, worauf man die Masse herausnimmt, in die 10fache Menge kochendem Wasser unter fleissigem Umrühren einträgt, einigemal aufwallen lässt, dann schnell durch ein früher nassgemachtes, dichtes, leinenes Colatorium seiht, den Rückstand noch auslaugt, dann die Flüssigkeit zum Crystallisiren bringt; diese Methode ist jedoch mit mehreren Schwierigkeiten verknüpft, denn es wird nicht immer aller Schwerspath gänzlich zersetzt, in welchem Verhältnisse sich auch mehr oder weniger unzersetzt salzsaurer Kalk in der Flüssigkeit befinden und dem Salze anhängen wird,

auch erfolgt bei längerer Berührung der Salzlauge mit dem unlöslichen Rückstande eine neue gegenseitige Zersetzung in Schwerspath und salzsauern Kalk, weswegen, wie angegeben, die Absonderung beider alsobald geschehen muſs; nimmt man mehr als wie angegeben, Calciumchlorid, so gelingt die Zersetzung des Schwerspathes vollständiger, aber um so mehr enthält die besagte Auflösung salzsauern Kalk, der durch Umcrystallisiren groſsentheils, die letzten Antheile aber sich nur dadurch entfernen lassen, daſs man die erhaltenen Crystalle zerreibt, mit Weingeist übergieſst, und selben einige Zeit darüber stehen läſst, worin sich solches auflösen wird.

§. 570. Was den Vorgang bei Darstellung des in Rede stehenden Präparates nach der oben angegebenen Methode betrifft, so besteht dieser hauptsächlich in dem gegenseitigen Austausch der Bestandtheile, nämlich der Schwerspath gibt sowohl die Schwefelsäure, als auch das Oxygen vom Baryt an das Calcium ab, während das mit selbem in Verbindung gewesene Chlor an das nun freygewordene Baryum tritt, wornach also Baryumchlorid und schwefelsaurer Kalk entstehen; um die Bildung des Letztern zu vermeiden, hat *Duflos* nachfolgendes Verfahren angegeben: 4 Thle. Schwerspath, 3 Thle. Calciumchlorid, $\frac{1}{7}$ Theil Eisenfeile und eben so viel Kohlenpulver werden mitsammen genau vermengt, bis zum Schmelzen in einem irdenen Tiegel erhitzt, und diese Temperatur noch einige Zeit unterhalten, worauf man den Tiegelinhalt ausgieſst, nach dem Erkalten pulvert, auslaugt, die erhaltenen Flüſsigkeiten einige Zeit der Luft aussetzt, dann abdampft und crystallisirt; hierbei wird zwar aus dem Schwerspath und Calciumchlorid auf die obenbeschriebene Weise Baryumchlorid und Gyps gebildet, letzterer aber durch die vorhandene Kohle und das Eisen wieder zersetzt, indem sie den Bestandtheilen desselben Oxygen entziehen, wornach Calciumsulfurid im Rückstande bleibt, das aber seinen Schwefel an das

Eisen abgibt, dafür Sauerstoff von dem früher gebildeten Eisenoxyde oder aus der Luft anzieht, und in Kalk übergeht; die geglühte Masse besteht demnach aus Baryumchlorid, Schwefeleisen und Kalk, welch ersteres sich im Wasser nach der gewöhnlichen Ansicht als salzsaurer Baryt, sohin unter partieller Wasserzersetzung dessen Oxygen an das Baryum, das Hydrogen an das Chlor übergeht, ganz, letzterer aber nur zum Theil auflöset, welcher Antheil aber durch Einfluss der Atmosphäre wieder gefällt wird, so dass fast nur salzsaurer Baryt in der Flüssigkeit bleibt.

§. 571. Nach der ältern österreichischen Pharmacopöe und andern Angaben verschafft man sich durch Glühen von 1 Unze fein gepulvertem Schwerspath und 3 Unzen kohlensauerm Kali, darauffolgendes Auslaugen des vermög doppelter Wahlverwandtschaft gebildeten schwefelsauern Kalis, und Zersetzen des ungelöst gebliebenen kohlensauern Baryts mit verdünnter Salzsäure bis zur vollkommenen Neutralisation der Letztern, während welchem der etwa unverändert gebliebene Schwerspath im Rükstande bleibt — salzsauern Baryt, den man filtrirt, abdampft und crystallisirt, welche Methode dann vortheilhaft ist, wenn die zuerst angeführten Arten noch mehr Schwierigkeiten dem Apotheker wegen Mangel an geeigneten Oefen u. dgl. darbieten, und demnach auch noch immer in mehreren Dispensatorien, nur in abweichendem Verhältnifs der Zuthaten angegeben ist; nur nach einigen derselben soll kohlensaurer Baryt auf die unter dem betreffenden Artikel näher beschriebene Weise dargestellt, und dieser durch Salzsäure zersetzt werden. Auch die Methode, Schwerspath durch Kohle zu zersetzen etc., oder denselben mit Calciumchlorid zu glühen, ist in vielen Apothekerbüchern angeführt, nur läfst die preufsische Pharmacopöe auf 1 Pf. Schwerspath und $1\frac{1}{2}$ Unzen Kohlenpulver 3 Unzen Colophonium zusetzen, die geglühte Masse, wie gewöhnlich, im Wasser auflösen, durch Salzsäure zersetzen, nun aber Aetzammoniak zur Abschei-

dung der metallischen Beimengungen so lange zusetzen, als noch ein Niederschlag erfolgt, endlich die filtrirte Flüfsigkeit zum Crystallisiren bringen.

§. 572. Der salzsaure Baryt oder das Baryumchlorid mit Crystallwasser bildet ungefärbte, durchsichtige, geschobene, vierseitige Tafeln, die einen geringen Seidenglanz, einen unangenehmen, salzig scharfen Geschmack besitzen, an der Luft unverändert bleiben, sich in ungefähr $2\frac{1}{2}$ Theilen Wasser von gewöhnlicher, und in $1\frac{1}{3}$ Theilen kochendem Wasser auflösen; siedender Alkohol nimmt nur $\frac{1}{400}$ von selbem auf, in höherer Temperatur verknistert er, schmilzt später, und geht unter Aufblähen und Ausscheidung von Wasser in Baryumchlorid über, das eine weifse Salzmasse darstellt, die dann weiter keine Veränderung mehr erleidet und nur im Wasser viel schwerer löslich ist; zersetzt wird es vorzugsweise durch Schwefelsäure und alle schwefelsauern, dann andere Salze vermög doppelter Wahlverwandtschaft, worauf seine Anwendung als Reagens, dann um andere Verbindungen zu zersetzen, sich gründet.

Unrein ist dieses Präparat, wenn die Crystalle gefärbt und undurchsichtig erscheinen, an der Luft wegen anhängendem salzsauern Kalk feucht werden, in der angegebenen Wassermenge unvollständig sich auflösen, wie auch den damit digerirten Alkohol die Eigenschaft mittheilen, mit röthlichter Flamme zu brennen, was auf einen Gehalt von salzsauerm Strontian oder Kalk deutet; ferners wenn die Auflösung gefärbt erscheint, überschüfsige Säure enthält, mit Schwefelwasserstoff, Galläpfeltinctur und eisenblausauerm Kali versetzt, einen Niederschlag gibt, der dann metallische Beimengungen anzeigt, endlich darf von der Auflösung — mit der nöthigen Menge Schwefelsäure zersetzt, und die über dem gebildeten Niederschlage befindliche Flüfsigkeit abgedampft — nichts zurückbleiben, welches sonst Koch- oder ein anderes Salz wäre.

b) Baryum und Schwefel. Baryumsulfurid oder Schwefelbaryum könnte zwar durch unmittelbare Verbindung oder dadurch erhalten werden,

dafs man über glühenden Baryt Schwefelwasserstoff, oder über glühenden Schwerspath Hydrogengas so lange leitet, als noch Wasserdämpfe sich zeigen; eben so wenn man Baryt mit Schwefel einer starken Hitze in einem bedeckten Tiegel aussetzt, wo in letzterm Falle auf die bei Darstellung des Schwefelcalciums näher beschriebene Weise, Schwefelbaryum, jedoch auch etwas schwefelsaurer Baryt, wegen partieller Reduction des Baryts und Bildung von Schwefelsäure, die an den noch unverändert gebliebenen Baryt tritt, gebildet wird; das Hydrogengas entzieht in der Hitze den Bestandtheilen des Schwerspathes das Oxygen, wornach Baryumsulfurid im Rückstande bleibt, Schwefelwasserstoff und Baryt geben aber wechselseitig Bestandtheile ab, demnach Wasser und Schwefelbaryum resultirt werden; zum mittelbaren Gebrauche, d. i. zur Darstellung anderer Barytverbindungen wird aber, wie bereits angeführt, Schwefelbaryum durch Glühen des Schwerspathes mit Kohle, und um die Einwirkung der letztern zu befördern, unter Zusatz von Oehl, Mehl-Kleister oder Colophonium dargestellt. Das beste Verhältnifs an Kohle zur Reduction ist nach Prof. *Geiger* und *Liebig* (deren Magazin 35. B. S. 116) 1 Theil auf 5 Theile Schwerspath in der Voraussetzung, dafs sich während der Reduction, die gleichfalls auf Entziehen von Oxygen den Bestandtheilen besagten Stoffes beruht, Kohlenoxydgas bildet. Auch erfolgt die Reduction, wie gleichfalls schon angeführt, leichter, wenn Kochsalz als Flufsmittel zugesetzt wird, jedoch enthält das Baryumsulfurid dann nicht allein dieses Salz, sondern auch Kohle beigemengt.

§. 573. Reines Schwefelbaryum ist rothgelb, von beigemengter Kohle jedoch braunschwarz, und bildet im geschmolzenen Zustande eine feste zerreibbare, geruchlose Masse, die an der Luft aber Feuchtigkeit anzieht, und dann einen hepatischen Geruch äufsert; im Wasser ist selbe ziemlich schwer löslich, und bildet nach vorhergegangener theilweiser Zersetzung desselben

einfach hydrothionsauern Baryt, der aus der concentrirten Lösung in farbenlosen, durchsichtigen Blättchen crystallisirt, die an der Luft durch Anziehung von Oxygen, und Ausscheidung von Schwefel gelb werden, sich im Wasser vollständig auflösen lassen, und in diesem Zustande durch Einfluss der Atmosphäre gleichfalls verändert werden, weil sich Anfangs hydrothionig-, dann aber unterschwefelsaurer Baryt bildet; Säuren entwickeln aus der ungefärbten Flüssigkeit nur Schwefelwasserstoffgas, ohne Schwefel abzuscheiden. — Die Lösung des einfach hydrothionsauern Baryts nimmt noch eine bedeutende Menge Hydrothiongas auf, und bildet dann doppelt hydrothionsauern Baryt, der in farbenlosen, vierseitig prismatischen Crystallen anschiefst, sich im Wasser leicht, im Alkohol schwer auflöst, an der Luft sich gleichfalls verändert, und nach und nach in unterschweflig- und schwefligsauern Baryt verwandelt, in der Hitze Anfangs Schwefelwasserstoff ausscheidet, wornach Baryumprosulfurid zurück bleibt. Kocht man obige Auflösung mit Schwefel, so wird eine bedeutende Menge von selbem aufgelöst, und man erhält eine dunkelgelbe Flüssigkeit, die hydrothionigsauern Baryt enthält, die sonach durch Zusatz von Säuren Hydrothiongas entwickelt und Schwefel fallen läfst. — Uebrigens ist das Schwefelbaryum sehr schwer schmelzbar, und wird, unter Luftzutritt geglüht, in schweflig- und schwefelsauern Baryt verwandelt; das mit Kohle und unzersetztem Schwerspath gemengte Sulfurid hat die besondere Eigenschaft, nachdem es dem Sonnenlichte ausgesetzt gewesen, im Dunkeln mit bläulicht schwachem Scheine zu leuchten, weswegen man selbes bononischen Phosphor oder Leuchtstein nennt, weil dieses dem bologneser Schwerspath vorzüglich eigen ist, woraus man mit Traganthschleim einen Teig macht, diesen dann zwischen Kohlen ausglüht, und in luftdicht verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt.

Ferner ist noch von den Barytverbindungen merkwürdig:

§. 574. c) Salpetersaurer Baryt (*Nitras barytae*, *Baryta nitrica*, *Terra ponderosa nitrica*), den *Scheele* entdeckte, und der erhalten wird, wenn man hydrothion- oder kohlensauern Baryt durch verdünnte Salpetersäure zersetzt, so, dafs eine neutrale Flüfsigkeit erhalten wird, weswegen man ersterm so lange besagte Säure zusetzt, bis kein Hydrothiongas mehr entweicht, oder den kohlensauern Baryt in die Säure einträgt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt, und die Flüfsigkeit dann zum Crystallisiren bringt, wornach man ungefärbte durchsichtige Octaeder erhält, die einen scharf salzig unangenehmen Geschmack besitzen, an der Luft unverändert bleiben, sich in 10 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, und 5 Theilen kochendem, in Weingeist nur sehr wenig auflösen; in der Hitze verknistern die Crystalle, und zerfallen dabei zu Pulver, das weiter erhitzt, Sauerstoff- und oxydirtes Stickgas fahren läfst, wornach Baryumoxyd zurück bleibt; durch mehrere Säuren, dann durch doppelte Wahlverwandtschaft wird es zerlegt, und vorzüglich als Reagens auf Schwefelsäure und deren Salze, und zwar in den Fällen angewendet, wo man keinen salzsauern Baryt, der Hydrochlorsäure wegen, brauchen kann.

d) Schwefelsaurer Baryt. Dieses Salz, gewöhnlich Schwerspath (*Spathum ponderosum*, *Sulfas barytae*, *Baryta sulfurica*, *Sulfas baryticus*) genannt, kömmt in der Natur schon gebildet vor, wird sonach vorzugsweise mittelbar zur Darstellung anderer Barytverbindungen verwendet, und wurde in Beziehung als pharmaceutische Waare im 1. Bande S. 210 abgehandelt. Durch die Kunst entsteht diese Verbindung immer dann, wenn Barytsalze mit Schwefelsäure oder schwefelsauern Salzen in Berührung kommen, wornach der gebildete schwefelsaure Baryt als ein weifses schweres, aber doch feines Pulver sich ablagert,

während der natürlich vorkommende Schwerspath in ungefärbten, mehrfach veränderten und geschobenen Tafeln zu finden, deren Grundgestalt das rhomboidalische Prisma ist, jedoch auch derb, erdig, körnig und pulverig, mehr oder weniger durchsichtig und glasglänzend, dann von gelblichter, röthlichter, oder graubläulichter Farbe und vom spec. Gew. 4,1 bis 4,6 vorkömmt; sonst ist derselbe geruch- und geschmacklos, luftbeständig, im Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, nur in ungefähr 11 Theilen kochendem Vitriolöhl löslich, woraus er dann in Nadeln herauscrystallisirt; ferners höchst strengflüssig, und kann nur bei grofser Hitze zu einer emaillartigen Masse geschmolzen, aber kaum verflüchtiget werden, durch Glühen und schnelles Ablöschen wird er spröder und läfst sich leichter pulvern. Zersetzt wird dieses Salz, wie bereits angegeben, durch Hydrogengas, Kohle, Calciumchlorid, dann durch kohlensaure Alkalien auf nassem und trockenem Wege.

Der zu chemischen Präparaten verwendete Schwerspath mufs, wie auch im 1. Bande S. 211 und 212 bemerkt, ungefärbt seyn, mit Salzsäure behandelt, nichts abgeben oder aufbrausen, eben so mit Schwefelsäure kein Gas entwickeln, und durch Erhitzen nicht zu Pulver zerfallen, dunkler etc. werden.

e) Kohlensaurer Baryt (*Carbonas barytae*, *Baryta carbonica*) kömmt in der Natur als Witherit (1. Band S. 210), und zwar auch crystallisirt in doppelt 6seitigen Pyramiden vor; durch die Kunst erhält man ihn bei Aussetzung des reinen Baryts an die Atmosphäre, gewöhnlich aber durch Zersetzung anderer Barytsalze mittelst kohlensauern Alkalien, wozu man am wohlfeilsten Schwerspath nimmt, und diesen auf nassem oder trockenem Wege durch kohlensaures Kali oder Natron zersetzt; im letztern Falle wird, wie bereits S. 885 angeführt, feingepulverter Schwerspath mit der doppelten oder dreyfachen Menge trockenem kohlensauerm Kali oder Natron gemengt, in einem bedeckten Tiegel durch eine Stunde einer heftigen Glühhitze

ausgesetzt, die geglühte Masse darauf in kochendes destillirtes Wasser eingetragen, einigemal aufgekocht, die Lauge dann filtrirt, der Rückstand mit heifsem Wasser ausgelaugt, bis dieses nichts mehr Salziges aufnimmt, wodurch das gebildete schwefelsaure und so auch das überschüssig angewendete kohlensaure Kali entfernt wird, während kohlensaurer Baryt ungelöst im Rückstande bleibt; da selber jedoch meist unzersetzten Schwerspath beigemengt enthält, so müfste man, Falls man solchen rein haben wollte, ihn mit verdünnter Salzsäure behandeln, womit unter Entwicklung von Kohlensäure und Rücklassung des vorhandenen Schwerspathes auflöslich salzsaurer Baryt gebildet wird, den man wieder mit aufgelösten kohlensauerm Ammoniak bis zur beendigten Fällung zersetzen mufs, wo vermög doppelter Wahlverwandtschaft kohlensaurer Baryt in pulveriger Form gefällt und salzsaures Ammoniak — das wieder verwendbar ist — gebildet wird, welch letzteres in dem vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt, ersterer aber durch neues Aussüfsen vollends gereiniget und getrocknet wird.

§. 575. Will man besagte Zersetzung auf nassem Wege bewirken, so wird obiges Gemenge in einer reinen eisernen Pfanne mit 6 — 8 Theilen reinem Wasser übergossen, und unter häufigem Umrühren und Ersetzen des verdampften Fluidums so lange gekocht, bis eine Probe vom weifsen Pulver sich in reiner verdünnter Salpetersäure vollkommen auflöset, was ein Zeichen ist, dafs aller Schwerspath zersetzt und auf vorbesagte Weise in kohlensauern Baryt verwandelt worden sey, wornach man die Flüfsigkeit alsobald von selbem abgiefst, jenen vollkommen aussüfst und trocknet.

Vortheilhaft kann man sich kohlensauern auch aus dem hydrothionsauern Baryt durch Zersetzung mittelst aufgelösten kohlensauern Alkalien darstellen, wodurch gleichfalls kohlensaurer Baryt gefällt, und ein neues hydrothionsaures Salz in der Auflösung befindlich ist.

Will man diese Operation absichtlich vornehmen, so kann man auch den gepulverten Schwerspath mit dem gleichen Gewichte zerfallenem Glaubersalze und $\frac{1}{8}$ Theil Kohlenpulver vermengen, dann wie S. 456 beschrieben, einer Glühhitze unterwerfen, die Masse in kochend heifsem destillirten Wasser auflösen, die filtrirte Flüfsigkeit mit kohlensauerm Natron zersetzen, das vom entstandenen Niederschlage abgegossene Fluidum, welches vorzugsweise hydrothionsaures Natron enthält, weiters und zwar insbesondere dergestalt benützen, dafs man solches mit reinem Essig zersetzt, wo Schwefelniederschlag (S. 459) gefällt, und essigsaures Natron aufgelöst bleibt, das durch Abdampfen und Glühen kohlensaures Natron liefert.

Das zugesetzte Glaubersalz befördert (indem es durch die Kohle auf die S. 458 beschriebene Weise selbst zersetzt wird) die Zersetzung und respective Schmelzbarkeit der Ingredienzien, demnach ein Doppelsulfurid im Rückstande bleibt, das sowohl auf kohlensauern Baryt, als auch auf andere Präparate benützt wird. Enthielt das zugesetzte kohlensaure Natron Glaubersalz, so ist der Niederschlag, wie es sich aus dem Vorgesagten ergibt, nicht rein.

§. 576. Der kohlensaure Baryt bildet, wie er durch die angezeigte Methode erhalten wird, ein weifses Pulver, das geschmack- und geruchlos, an der Luft unveränderlich ist; reines Wasser nimmt nur sehr wenig, kohlensaures aber etwas mehr auf; das specifische Gewicht des natürlichen Salzes ist 4,3, des künstlichen 3,700, letzteres soll auch nicht so giftig auf warmblütige Thiere, als ersteres wirken. Uebrigens ist der kohlensaure Baryt höchst strengflüfsig, schmilzt vor dem Löthrohre zu einem weifsen Schmelz, ohne die Kohlensäure zu verlieren, die nur dann entweicht, wenn man über das glühende Salz Wasserdämpfe leitet, da dann ein Hydrat, oder mit Kohle glüht, wo Kohlenoxydgas (S. 877) gebildet wird; bei gewöhnlicher Temperatur wird es durch die meisten Säuren zersetzt, weil diese die Kohlensäure ausscheiden.

Die pharmaceutische Anwendung dieses Salzes ist nur mittelbar, nämlich um andere Barytsalze darzustellen.

Die Reinheit desselben ergibt sich durch die angegebenen Eigenschaften, vorzüglich aber die vollständige Auflöslichkeit in Salpetersäure, womit eine Flüfsigkeit entstehen wird, die mit Schwefelwasserstoff versetzt, unverändert bleiben mufs.

2. *Strontium*

§. 577. Ist die metallische Grundlage des Strontians oder des Strontiumoxydes, häufig auch Strontianerde genannt, welches Oxyd mit Kohlen- und Schwefelsäure verbunden, in der Natur sowohl derb, crystallisirt, dann in mehreren Quellwassern aufgelöset zu finden ist; in den chemischen Verhalten kömmt das Strontium, so wie auch dessen Verbindungen, meist mit dem Baryum und seinen Zusammensetzungen überein, und unterscheidet sich von diesen durch die geringere Dichtheit, dann dafs mit Säuren von den Barytsalzen ganz verschiedene Verbindungen entstehen, die löslicher sind, und vor dem Löthrohre mit rothem Lichte glühen, auch dem Weingeiste, Fett etc. die Eigenschaft mittheilen, mit purpurrother Flamme zu brennen. — Da von den Strontian-Verbindungen gar nichts in pharmaceutischer Hinsicht gebraucht wird, so können wir die nähere Beleuchtung derselben der allgemeinen Chemie überlassen.

3. *Calcium.*

§. 578. Calcium ist die brennbare Grundlage des Kalkes, die jedoch nur in sehr geringer Menge auf electrochemischem Wege mit Hülfe des Quecksilbers dargestellt werden kann; unrein erhält man sie, wenn man Kaliumdämpfe über glühenden Kalk leitet; dieses Metall ist beinahe silberweifs, stark glänzend, fest, hart, schwerer als das Wasser, und wird an der Luft, dann durch andere oxydirte Körper wieder in Kalk verwandelt.

Calcium und Sauerstoff verbinden sich in 2 bekannten Verhältnissen, nämlich zu Oxyd und Hyperoxyd, welch letzteres sich aber nur beim Zusammen-

bringen des Wasserstoffhyperoxydes mit Kalkwasser bildet, wo es in Gestalt eines weifsen Pulvers sich absetzt.

Das Calciumoxyd, gewöhnlich Kalk, Aetzkalk oder Kalkerde, lebendiger oder gebrannter Kalk (*Calcium oxydatum*, *Oxydum calcii*, *Calx viva seu usta*, *Calcaria pura*, *Calcarium caustieum*) genannt, kömmt in der Natur nie rein, sondern immer in anderweitiger Verbindung, besonders mit Säuren und Oxyden vor, und ist dann in allen 3 Naturreichen zu finden, indem Kalksalze nicht nur einen häufigen Bestandtheil unserer Erdmasse, sondern auch den festen Antheil der Thiere ausmachen, und in der Asche der Pflanzen zu finden sind; durch die Kunst wird er im Grofsen, wie 1. Band S. 215 ausführlicher gesagt, durch Glühen des kohlensauern Kalkes in dazu eingerichteten Gruben, Meilern oder Oefen dargestellt; jedoch ist der hierzu verwendete Kalkstein selten reiner kohlensaurer Kalk, daher auch der käufliche gebrannte Kalk wohl zu mehreren pharmaceutischen Zwecken, aber nicht zum chemischen Gebrauche anwendbar ist, zu welchem man daher weifsen Marmor, Kalkspath oder Austerschalen, im Nothfalle geschlämmte Kreide bei einer allmälig gesteigerten Hitze — um das Zusammensintern zu verhindern — ausglühen mufs; da aber dieses Ausglühen in einem Tiegel nur bei heftiger Hitze vollständig erfolgt, und der Kalk, Falls man selben zwischen glühenden Kohlen brennt, immer durch die Asche verunreinigt wird; so ist es gut, den einmal gebrannten Kalk mit wenig Wasser abzulöschen, und selben in einem eisernen, Platin- oder guten Porzellän-Tiegel nochmals heftig durchzuglühen, wo durch die entweichenden Wasserdämpfe noch alle vorhandene Kohlensäure ausgetrieben wird, weswegen man auch die Operation in Röhren vornehmen und gegen Ende der Operation Wasserdämpfe durchleiten kann; noch reiner erhält man denselben, wenn man den kohlensauern Kalk in Salpetersäure auflöset — wo

die etwa vorhandene Kieselerde zurückbleibt — die in der Auflösung befindlichen Metalle und Thonerde durch zugetropftes Ammoniak abscheidet, endlich die klar abgegossene Flüfsigkeit abdampft, und in einem feuerfesten Porzellänntiegel einer Anfangs mässigen, dann stärkern Hitze aussetzt, bis keine Gasentwicklung mehr statt findet, wo nun nach Zersetzung der Salpetersäure das Calciumoxyd im Rückstande bleibt.

§. 579. Die Eigenschaften des Calciumoxydes sind folgende: Es bildet eine weifse, feste, zerreibliche Masse, die geruchlos ist, aber einen Anfangs austrocknenden, dann aber sehr ätzenden Geschmack und ein spec. Gew. von 2,3 besitzt, an der Luft Anfangs Feuchtigkeit und dann Kohlensäure anzieht, und nach den Versuchen des Prof. *Fuchs* (*Buchners* Repertorium für Pharmacie 35. Band S. 25) in eine der Magnesia ähnliche Verbindung übergeht, die nämlich aus kohlensauerm Kalk und Calciumoxydhydrat besteht, sonach Kalk-Hydrocarbonat, das ein feines weifses Pulver darstellt, benannt wurde; mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes Wasser in Berührung gebracht, saugt es solches schnell ein, zerfällt hierauf unter Geräusch und grofser Erhöhung der Temperatur, die bis zum Erglühen der Masse und Entzünden des Schwefels gesteigert werden kann, Anfangs in kleinere Stücke, dann in ein weifses Pulver, Kalkhydrat, gelöschter Kalk (*Hydras calcis, Calcaria hydrata, Calx extincta*) welches einen über dreymal gröfsern Raum einnimmt, als der Kalk vorhin inne hatte; während diesem Vorgang — Kalklöschen genannt — entwickeln sich kalkhältige Wasserdämpfe, die Augen und Nase reizen, alkalisch reagiren, und wobei man im Dunkeln selbst eine Phosphorescenz wahrnimmt; mit einer gröfsern Menge Wasser, als zur Bildung obigen Hydrates nothwendig ist, übergossen, bildet er eine dicke, breyartige, zusammenhängende Masse, die wahrscheinlich ein zweytes Hydrat ist, und vorzüglich als gelöschter Kalk verwendet wird; noch mehr Wasser zugegossen, bildet sich eine milchige Flüfsig-

keit, die sogenannte Kalkmilch; läfst man diese ruhig stehen, so setzt sich vorerwähnte Masse ab, und die darüber stehende Flüfsigkeit heifst nun Kalkwasser, welche als eine Lösung des Kalkhydrates im Wasser zu betrachten ist. Die Auflöslichkeit des Kalkes im Wasser ist nicht im Reinen; mehrere Chemiker nehmen nach *Dalton* an, kaltes Wasser nehme mehr als heifses vom Kalke auf, nämlich letzterer brauche bei 700 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur und ungefähr 1200 kochendes, was wohl darin begründet, dafs letzteres weniger geeignet ist, in Hydratzustand (S. 345) überzugehen, als jenes. Sonst ist der Kalk im Ofenfeuer unschmelzbar, und kann nur durch Knallgasgebläse, oder electrische Entladung zu einem farbenlosen Glase geschmolzen werden; in Verbindung mit andern Erden schmilzt er um so leichter, daher der unreine Kalkstein leicht zusammensintert und sich todt brennt, d. h. sich mit Wasser nur wenig mehr erhitzt; sonst geht der Kalk mit Säuren in Verbindung und bildet Salze.

Reiner Kalk (siehe auch 1. Band S. 215) mufs sich mit Wasser leicht löschen, in Salzsäure ganz und ohne Brausen auflösen lassen, damit eine wasserhelle Flüfsigkeit geben, die selbst durch eisenblausaures Kali nicht verändert wird. — Die Aufbewahrung des Kalkes geschieht am besten im Hydratzustande in Flaschen, die mit passenden Stöpseln versehen und überdiefs gut verbunden werden, als *Hydras calcariae*, *Calx extincta*; er wird in der Pharmacie zur Zersetzung mehrerer chemischer Stoffe, z. B. des kohlensauern Kali, des Natrons und Salmiaks zur Darstellung des Beguingeistes, Schwefelkalkes, des Chinins u. s. w. zur Abstumpfung der Säuren, in aufgelöstem Zustande als innerliches und äufserliches Mittel, dann als Reagens gebraucht, wefswegen das

Kalkwasser, flüfsige reine Kalkerde (*Aqua calcis*, *Calcaria pura liquida*, *Aqua calcaria*, *Liquor seu Solutio calcis*) ein pharmaceutisches Präparat ist, und nach der neuen österreichischen Pharmacopöe bereitet wird, indem man 1 Pf. frisch gebrann-

ten lebendigen Kalk nach und nach mit 30 Pf. Brunnenwasser übergiefst, und Alles in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt; bei jedesmaligem Gebrauche wird die klare Flüfsigkeit abgegossen und filtrirt.

Früher hatte man die, nach dem Ablöschen — das in einem hölzernen oder irdenen Gefäfse geschehen kann — und Absetzen, über dem ungelösten Kalk befindliche Flüfsigkeit abgesondert, und unter obigem Namen in grofsen Flaschen aufbewahrt; da aber während des Verbrauches die Flasche im Verhältnifse des entfernten Fluidums sich mit atmosphärischer Luft füllte, die ihre Kohlensäure an den Kalk abgab, der sonach in kohlensauerm Zustande sich an die Wände des Gefäfses ablagerte, und so die Menge des Kalkes im Wasser sich verminderte, so hat man ein um so unwirksameres Präparat erhalten, je älter dieses geworden, und je öfter die Flasche geöffnet, welchem Umstande aber durch die neue Vorschrift ganz abgeholfen wurde, denn wenn auch durch Einfluss der Atmosphäre etwas kohlensaurer Kalk gefällt wird, so löset sich doch wieder, besonders wenn man den Bodensatz öfter aufrührt, eine neue Menge Kalk auf, weswegen man auch die abgenommene Menge Fluidum durch frisches — am besten aber Fluss- oder Regenwasser ersetzen kann, nur muss dieses nach einiger Zeit, je nach Verhältniss des Verbrauches, in einem Viertel- oder Halbjahre u. s. w. erneuert werden. Will man das Kalkwasser klar, d h. ohne Bodensatz aufbewahren, so darf es nur in verhältnifsmässig kleinen Flaschen geschehen, und die unverbrauchte, in halbvollen Gefäfsen längere Zeit gestandene Menge muss weggegossen werden.

§. 580. Die übrigen Pharmacopöen weichen in der Quantität des zu nehmenden Wassers sehr ab, so zwar, dafs nach einigen 6, 8, 10, 12, 15, 20, 40, 50 bis 80 Theile desselben auf 1 Theil Kalk zu nehmen ist, was aber auf das Präparat selbst in so ferne Einfluss hat, wenn, wie es gewöhnlich der Fall ist, der Kalkstein, in Meilern oder Gruben mit Holz geschichtet, gebrannt wird, wo dann das im letztern vorhandene Kali an den Kalk übergeht, so, dafs der käufliche Kalk oft 5 bis 7 Proc. Kali enthält, das, da selbes ungleich löslicher als das Calciumoxyd ist, auch

an das mit solchem in Berührung gebrachte Wasser übergehen demnach dasselbe auch um so caustischer (siehe S. 747) seyn wird, je geringere Quantität hiervon zur Darstellung des in Rede stehenden Präparates angewendet wurde. Von diesem Gesichtspuncte aus unterscheidet die sardinische Pharmacopöe erstes (*Aqua calcis potassata* nach *Planche*), dann zweytes Kalkwasser, zu welch ersterm 8 Theile gemeines Wasser aufgegossen, und, nachdem dieses wieder nach gehöriger Manipulation entfernt wurde, noch 7 Theile desselben angewendet, deren jedes dann besonders — jedoch nur zweckmäfsig mit Zugabe von Kalk — aufbewahrt wird.

§. 581. Das Kalkwasser ist wie gewöhnliches Brunnenwasser, klar und vollkommen durchsichtig, besitzt aber einen zusammenziehend bitterlichen, schwach laugenhaften Geschmack, reagirt auch alkalisch; an der Luft überzieht es sich mit einem farbenspielenden Häutchen, das kohlensaurer Kalk ist, und sich als ein weifser Beschlag an die Gefäfse absetzt, worauf wieder ein neues entsteht, und so fort, bis aller Kalk abgeschieden ist, der aber, wenn das Wasser Gelegenheit hat, selbst Kohlensäure zu absorbiren, in diesem Verhältnisse wieder aufgelöst werden kann. Erhitzt man Kalkwasser in einer Retorte so, dafs über die Hälfte Fluidum verdunstet ist, und läfst man dann den Rückstand langsam erkalten, so crystallisirt das Hydrat in nadelförmigen Prismen heraus; die weitere Verdampfung des Wassers geschieht nur schwierig. Kalkwasser erleidet durch Substanzen, die Kohlen- dann verschiedene vegetabilische Säuren, insbesondere Sauerklee- und Weinsteinsäure, dann metallische Salze enthalten, eine Veränderung, indem es in letztern einen verschieden gefärbten, in erstern aber einen weifsen Niederschlag hervorbringt, worauf dessen Anwendbarkeit als Reagens begründet ist.

Fehlerhaft ist sonach das Kalkwasser, wenn es durch kohlensaure Kalilauflösung nur wenig getrübt wird, dann in der Aetz-

sublimatsolution einen unbedeutend rothgelben Präcipitat verursacht.

§. 582. Unter den Verbindungen des Calcium mit andern einfachen Stoffen sind für den Pharmaceuten folgende wichtig:

a) Calcium und Chlor. Das Calciumchlorid (*Chloretum calcii*, *Calcium chloratum*) bildet sich vorzugsweise dann, wenn Salzsäure und Kalk in höherer Temperatur in Berührung kommen, sonach wenn Salmiak mit reinem oder kohlensauerm Kalk erhitzt wird, wie es der Fall bei Darstellung des reinen (S. 386) und kohlensauern (S. 546) Ammoniaks und des Beguingeistes (S. 489) der Fall ist; jedoch ist der hierbei erhaltene Rückstand nicht rein, sondern enthält — vorzugsweise jener bei den erst erwähnten beiden Präparaten erhalten — überschüssigen Kalk, von dem er durch Auflösen in destillirtem Wasser, längeres Aussetzen an die Atmosphäre, oder Neutralisiren mit reiner Salzsäure, Abdampfen der Lauge in einem steingutenen Gefäfse, neuerliches Auflösen und Eindicken derselben, endlich Erhitzen der erhaltenen Salzmasse in einem reinen irdenen oder blanken eisernen Tiegel bis zum feurigen Flufse befreyt, und in den entsprechenden Zustand gebracht wird, demnach die geschmolzene Masse, nachdem sie in einem reinen eisernen Mörser ausgegossen wurde, noch warm gepulvert, und alsobald in wohl verstopfte Glasflaschen an einem trockenen Orte aufbewahrt wird. — Da man aber zur Darstellung obbenannter Präparate keinen reinen, sondern kieselsäure-, eisenoxyd- und thonhältigen Kalk oder Kreide nimmt, so ist es zweckmässiger, diese Verbindung auf nachfolgend beschriebene Weise aus reinem Kalk und Salzsäure darzustellen.

Im wasserhältigen Zustande, oder respective als salzsaurer Kalk (*Murias calcis*, *Calcaria muriatica*, auch fixer Salmiak (*Sal ammoniacum fixum*) genannt, kömmt er im Meer- und den Mineralwässern vor, ist sonach auch dem Bitter-, dem Kochsalze etc. an-

hängend, und bildet sich durch unmittelbares Zusammenbringen von Kalk und flüfsiger Salzsäure, oder wenn man durch letztere andere Kalkverbindungen, vorzüglich kohlensauern Kalk zersetzt, wornach man, im letztern Falle unter Ausscheidung der Kohlensäure aufgelöst salzsauern Kalk oder nach *Berzelius* wasserhältiges Calciumchlorid (nachdem die Salzsäure ihr Hydrogen an das Oxygen des Kalkes abgegeben, sohin Wasser gebildet, dann das Chlor der erstern mit dem Calcium des letztern in Vereinigung gegangen ist) erhält, der durch darauf folgendes Abdampfen bis zur Syrupsdicke und Aussetzen einer niedern Temperatur — nach *Stolze* am besten unter Zusatz von 50 procent. Alkohol — obgleich nur schwierig crystallisirt dargestellt werden kann, wozu man am besten besagte Flüfsigkeit in ein Glasgefäfs mit weiter Mündung bringt, selbes gut verstopft und längere Zeit stehen läfst, die über den gebildeten Crystallen befindliche Lauge schnell abgiefst, und das Gefäfs wieder sehr gut vermacht, an einem kühlen Orte aufbewahrt. Man erhält so ungefärbte, durchsichtige, 4 bis 6 seitige Säulen, die einen salzig-bitterherben Geschmack besitzen, an der Luft sehr schnell Feuchtigkeit anziehen und zerfliefsen (*Ol. calcis*); in Wasser ist er sehr leicht unter Erniederung der Temperatur, wie auch in Alkohol löslich; einer höhern Temperatur ausgesetzt, schmelzen die Crystalle in ihrem Crystallwasser, und liefern nach dem Erkalten eine starre Masse; wird aber die wasserhältige Verbindung stärker erhitzt, so verliert sie unter Aufschäumen ihr Wasser, trocknet dann aus, und schmilzt hierauf erst in der Rothglühhitze zu dem wasserfreyen Chlorcalcium, das nach dem Erkalten eine weifse, feste, durchscheinende, im Bruche crystallinische Masse darstellt, die einen sehr scharf salzigen Geschmack besitzt, an der Luft Feuchtigkeit anzieht, und im Wasser unter Erhöhung der Temperatur ebenfalls leicht löslich ist. Das Calciumchlorid schmilzt erst in der Rothglühhitze, ohne dabei aufzuschäumen; es phos-

phorescirt, besonders nach vorhergegangener Insolation (Lichteinsaugung) im Dunkeln, und heifst defswegen *Hombergs* Phosphor, wozu besonders das kalkhältige Calciumchlorid — dreyfach basisches Calciumchlorid nach *Berzelius* (Calciumchlorid mit Calciumoxyd), das in flachen Nadeln crystallisirt, und bei der Ammoniakbereitung im Rückstande bleibt — geeignet ist. Das Calciumchlorid wird auf trockenem, die Auflösung desselben aber, oder der salzsaure Kalk auf nassem Wege durch Säuren und durch doppelte Wahlverwandtschaft zersetzt; es hat die Eigenschaft, Ammoniakgas zu absorbiren, aufzuschwellen und dann zu Pulver zu zerfallen.

Die trockene Verbindung der in Rede stehenden Zusammensetzung wird zum Entwässern geistiger Fluida und der Gasarten, dann zu den kalt machenden Mischungen (S. 93) gebraucht; zu ersterm Zwecke ist es nothwendig, das bis zum Feuerflusse erhitzte Calciumchlorid anzuwenden, zu dem zweyterwähnten Gebrauche mufs es sein Crystallwasser enthalten, und demnach die neutrale Lösung desselben in einem eisernen Gefäfse (am besten an einem kalten trockenen Tage) nur so weit abgedampft werden, bis ein Tropfen davon, auf ein kaltes Blech gebracht, sogleich erstarrt, worauf man das Gefäfs vom Feuer entfernt, die Flüfsigkeit erkalten läfst, die erstarrte Masse schnell pulvert, und an einem trockenen Orte aufbewahrt.

§. 583. Die Lösung des salzsauern Kalkes dient sowohl als Arzneymittel wie auch als Reagens, welche nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe, um nämlich reinen flüfsigen salzsauern Kalk (*Murias calcis purus solutus*) darzustellen, folgendermassen erhalten wird: Eine beliebige Menge reine Kreide löse man in einer hinreichenden Menge concentrirter Salzsäure auf, damit eine neutrale Flüfsigkeit erhalten werde, die dann filtrirt in einem porzellänenen Gefäfse zur Trockenheit abgedampft, das erhaltene Salz aber in dem gleichen Gewichte destillirtem Wasser aufgelöst und aufbewahrt wird.

Zu bemerken ist:

a) Die Kreide und Salzsäure müssen rein, nämlich nicht eisen-, erstere auch nicht thonhältig seyn.

b) Die Auflösung selbst wird so vorgenommen, dafs man die Kreide allmälig in die Säure einträgt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt.

c) Während dem Abdampfen, besonders zu Ende mufs fleifsig umgerührt werden, damit sich nicht grofse Brocken Salzmasse bilden, die schwer austrocknen.

d) Sollte die Auflösung des Salzes nicht klar seyn, so läfst man sie absetzen, oder wenn sie gefärbt wäre, kocht man sie einige Zeit mit reinem Aetzkalk, filtrirt und neutralisirt sie neuerdings.

§. 584. Diese Auflösung bildet eine wasserhelle, klare, jedoch öhlartige Flüfsigkeit von salzig unangenehmen Geschmacke und einem spec. Gew. = 1,160; läfst sich mit Wasser und Weingeist vermischen, nimmt durch Kochen noch Kalk auf, geht dann in die vorbeschriebene basische Verbindung über, und verhält sich im übrigen wie die S. 323 besagte Solution.

Die übrigen Pharmacopöen lassen den salzsauern Kalk entweder aus dem Rückstande des reinen und des kohlensauern Ammoniaks auf die vorbeschriebene Art, oder durch Auflösen des kohlensauern Kalkes, der gereinigten Austerschalen, oder des weifsen Marmors in Salzsäure, Abdampfen zur Trockenheit, wie auch zur Crystallisation bereiten, und in festem Zustande oder in $1\frac{1}{2}$ bis 12 Theilen Wasser aufgelöst vorräthig halten, demnach er mehr oder weniger rein und abweichend concentrirt seyn wird.

Die Reinheit sämmtlicher beschriebener Präparate ergibt sich aus ihrer ungefärbten Beschaffenheit, der vollständigen Löslichkeit im Wasser und Weingeist, dann dafs die Auflösung weder durch reinen Ammoniak noch Galläpfeltinctur getrübt werde, welch ersteres Thonerde, letzteres Eisen anzeigt, endlich dafs sie erhitzt kein Ammoniakgas ausstossen.

§. 585. b) Calcium und Schwefel. Das Schwefelcalcium wird zum pharmaceutisch chemischen Gebrau-

che, nämlich zur Darstellung der *Hahnemann*'schen Weinprobe (S. 320 und S. 480), dann der Badeflüfsigkeit immer auf mittelbarem Wege angewendet, und wurde zuerst von *Canton* im Jahre 1768 dargestellt, von ihm aber Cantons-Phosphor genannt; *Hahnemann* und andere Chemiker verbesserten die Bereitungsart, und wendeten kohlensauern Kalk statt den früher gebrauchten Austerschalen an. Die Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe zur Darstellung des Calciumsulfurides, gewöhnlich Kalkschwefelleber, Schwefelkalk, Schwefelcalcium, Kalkleber, geschwefelte Kalkerde (*Sulfuretum calcis*, *Hepar calcis*, *Calcium sulfuratum*, *Calcaria sulfurata*, *Hepar sulfuris calcareum*, *Sulfuretum calcii cum sulfate calcico*) genannt, lautet folgendermassen: Man nehme 2 Pf. gepulverten lebendigen Kalk, 1 Pf. gereinigten Schwefel, vermenge beide recht wohl und lasse solche in einem bedeckten Tiegel durch eine Viertelstunde lang glühen. Nach dem Erkalten wird die Masse zu Pulver gebracht und in einer gut zu verschliefsenden gläsernen Flasche aufbewahrt.

Zu bemerken ist:

a) Dafs man den Boden des reinen hessischen Tiegels früher mit einer Lage Aetzkalk belegt, obiges Gemenge nun fest einstampft, und darauf wieder eine Lage Kalk bringt.

b) Müssen die Fugen zwischen dem Tiegel und dem Deckel mit nassem Thon verschlossen werden.

c) Wird der Tiegel in einen gut ziehenden Windofen gebracht, darin allmälig bis zum Rothglühen erhitzt, und diese Temperatur durch die angegebene Zeit oder auch länger unterhalten.

d) Von dem nicht gänzlich erkalteten Inhalt wird die obere Schichte abgenommen, und das übrige mit Zurücklassung dessen, was am Boden und nahe den Wänden des Tiegels befindlich ist, herausgenommen, schnell zerrieben, und in den erwähnten Gefäfsen möglich voll aufbewahrt.

Alles Angegebene ist defshalb nöthig, weil bei Unterlassung der Puncte *a*) und *b*) der Schwefel nicht nur zum Theil verflüchtigen, sondern auch Gelegenheit zum Verbrennen finden, und

man zuletzt nichts als ein Gemenge von Gyps, schwefligsauern und reinem Kalk im Tiegel haben würde. Aus gleicher Ursache und wegen der Verunreinigung mit der Tiegelmasse, läfst man auch das an den Wänden Befindliche zurück, um nicht zu viel Unnützes aufzubewahren. Glüht man zu wenig, so kann die Verbindung nicht gehörig statt finden, und verweilt man damit zu lange an der atmosphärischen Luft, so erleidet das Präparat wieder eine Veränderung.

§. 586. Der Vorgang während dem Glühen obiger Ingredienzien ist folgender: Der Schwefel als einfacher Stoff wirkt partiell zersetzend auf den Kalk, entzieht einem Theile desselben Sauerstoff, damit bei hinreichend erhöhter Temperatur Schwefelsäure (sonst auch unterschweflige, oder ein Gemenge beider Säuren) bildend, die mit dem verhältnifsmässigen Antheil unzersetzten Kalk in Verbindung geht, während der übrige Schwefel an das reducirt gewordene Calcium tritt, wornach also Schwefelcalcium entsteht, das mit dem gebildeten schwefelsauern und freyen Kalk gemengt, die Kalkschwefelleber darstellt. Die meisten Pharmacopöen lassen dieselbe auf gleiche Weise, nur in veränderlicher Quantität der Zuthaten bereiten; so werden nach mehreren derselben gleiche Theile Schwefel und Kalk, nach andern aber 1 Theil des letztern und $1\frac{1}{2}$ Theile des erstern genommen, wo dann aber eine verschiedene Schwefelungsstufe erhalten wird; die bayerische Pharmacopöe läfst gleiche Theile gelöschten Kalk und Schwefel glühen; die dänische, französische und oldenburger Pharmacopöe aber 2 Theile Kalk, 1 Theil Schwefel mit 12 Theilen Wasser bis zur Trockenheit einkochen. Die *Pharm. saxonica*, *fennica*, *batava* läfst gleiche Theile kohlensauern Kalk und Schwefel, die *Pharm. hassia* aber 1 Pf. gepulverte Austerschalen mit 10 Unzen Schwefel glühen, das preufsische Dispensatorium gibt jedoch nachfolgendes Verfahren an: 7 Theile fein gepulverter Gyps und 1 Theil eben so beschaffene Kohle (zweckmässiger wohl 4 Theile des erstern und 1 Theil Kienrufs) werden genau vermengt, und in

einem bedeckten Tiegel — fest eingestampft — so lange geglüht, bis der Inhalt weifs geworden ist, worauf man selben in einem gut vermachten Gefäfse aufbewahrt. Die Bildung des Schwefelcalciums nach dieser Methode beruht darauf, dafs in der Hitze der Kohlenstoff sowohl der Schwefelsäure, als auch dem Kalke den Sauerstoff entzieht, damit Kohlensäure und Kohlenoxydgas (bei gröfserm Verhältnifs Kohle nur letzteres) bildet, die entweichen, während — vorausgesetzt, dafs die Zersetzung gehörig erfolgt sey — einfach Schwefelcalcium, jedoch noch mit etwas Kohle gemengt, zurückbleibt. — Sonst kann ganz reines Calciumsulfurid erhalten werden, wenn man über den in einer Röhre bis zum Glühen erhitzten Kalk so lange Schwefelwasserstoff leitet, als sich noch Wasserdämpfe entwickeln, oder auf ähnliche Weise Gyps durch Hydrogengas zersetzt.

§. 587. Die officinelle Kalkschwefelleber bildet ein gelb- oder graulicht-weifses, und nach der abweichenden Bereitungsart, auch röthlicht- oder bräunlichtgelbes Pulver, das geruchlos ist, aber durch Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft einen hepatischen Geruch und alkalisch-schwefligen Geschmack besitzt; durch längern Einfluss der Atmosphäre wird es nach und nach ganz verändert; im Wasser löset es sich, obwohl in einer beträchtlichen Menge, nämlich bei 500 Theilen kaltem Wasser, unter Rücklassung des gröfsten Antheiles Gyps und des überschüssigen Kalkes auf; sonst ist es sehr strengflüfsig und wird durch wasserhältige Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt, worauf sich die Darstellung der *Hahnemann*'schen Weinprobe (S. 481) gründet.

Fehlerhaft ist dieses Präparat, wenn der hierzu verwendete Kalk nicht rein von Eisen, Kiesel- und Thonerde war; oder wenn es zu wenig oder unvorsichtig geglüht, oder schlecht aufbewahrt worden ist, welche Fehler theils durch die Farbe, theils bei Behandlung mit Wasser und Säuren zu erkennen sind, wobei nicht die oben angegebenen Phänomene zum Vorschein kommen.

Die Auflösung der Kalkschwefelleber ist nach der gewöhnlichen Vorstellung hydrothionsaurer Kalk, weil man annimmt, es erfolgt eine partielle Wasserzersetzung, dessen Oxygen an das Calcium, das Hydrogen an den Schwefel tritt, wornach also Kalk und Schwefelwasserstoff gebildet werden; *Berzelius* nimmt aber an, die Lösung enthalte das Calciumsulfurid unverändert aufgelöst; die Solution liefert nach dem Abdampfen im luftleeren Raume ungefärbte Crystalle, die hepatisch und zugleich alkalisch schmecken, bei 10 Theile Wasser und 15 Theile Weingeist zur Auflösung brauchen, woraus dann die Säuren Hydrothiongas entwickeln; die wässerige Solution nimmt noch eine beträchtliche Menge Schwefelwasserstoff auf, und bildet dann doppelt hydrothionsauern Kalk (nach *Berzelius* aber eine Verbindung von einfach Schwefelcalcium mit Hydrothionsäure), welcher im aufgelösten Zustande eine farbenlose Flüfsigkeit darstellt, und auch aufser Einfluss der Luft abgedampft in ungefärbten Würfeln anschiefst, die einen ekelhaft bittern Geschmack besitzen, und durch Einfluss der Atmospäre nach und nach ein Gemenge von Gyps und Schwefel absetzen.

§. 588. Eine ähnliche Zusammensetzung hat die sogenannte Badeflüfsigkeit, Schwefelwasserstoffflüfsigkeit zum Bade (*Liquor hydrosulfuretivus pro balneo*), welche nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe dergestalt bereitet wird, dafs man eine Drachme Weinsteinsäure, eine Unze Kalkschwefelleber und 4 Pf. Brunnenwasser in einer gut verschlossenen Flasche durch eine Viertelstunde lang schüttelt, Alles dann an einem kühlen Orte stehen läfst, die klare Flüfsigkeit abgiefst, und mit dem schon bereit stehenden lauwarmen Badewasser mischt, wo auf ein Bad von 240 Wiener Mafs oder 800 Pf. 12 Pf. von obiger Flüfsigkeit hinreichen.

Beim Zusammenkommen obiger 3 Ingredienzien erfolgt anfänglich durch partielle Wasserzersetzung, wie S. 481 angeführt, die Bildung von hydrothion-

sauerm Kalk, die vorhandene Weinsteinsäure reicht aber nicht hin, allen Kalk zu fällen; sonach enthält die Badeflüfsigkeit hydrothionsauern Kalk mit Schwefelwasserstoff vereiniget, und bildet ein fast wasserhelles Fluidum von oben beschriebener Beschaffenheit.

Kocht man Kalkhydrat mit Wasser und Schwefel so lange zusammen, als noch von letzterm etwas aufgenommen wird, so bildet sich analog der Schwefelkaliflüfsigkeit, wie S. 460 beschrieben, unterschwefligund hydrothionigsaurer Kalk, wo nun auf ein Atom Calcium 5 Verhältnifse Schwefel kommen, welch beide im vorhandenen Wasser aufgelöst bleiben, eine dunkelgelbe Flüfsigkeit geben, die in concentrirtem Zustande nach längerer Zeit hyacinthrothe säulenförmige Crystalle absetzt, durch Einfluſs der Luft und durch Säuren aber leicht zersetzt, in welch letzterm Falle Schwefelwasserstoff ausgeschieden und Schwefel gefällt wird.

Wird auf ähnliche Weise verfahren, aber nur verhältnifsmässig weniger Schwefel mit Kalk und Wasser gekocht, so setzen sich aus der gesättigten Lauge durch langsames Erkalten gelbe Crystalle ab, die nach *Herschel's* Angabe das zweyte Schwefelcalcium mit 43,45 Proc. Crystallwasser verbunden, oder nach andern Ansichten unterhydrothionigsaurer Kalk sind.

Unter den weitern Verbindungen des Calciums sind noch in der Pharmacie mehr oder weniger merkwürdig:

§. 589. c) Salpetersäure und Kalk. Der salpetersaure Kalk, oder der Kalksalpeter (*Nitras calcis*) ist in einigen Brunnenwässern, vorzüglich aber im natürlichen Salpeter enthalten; durch die Kunst kann er vermöge unmittelbarer Verbindung oder durch Zersetzung anderer Kalksalze mittelst Salpetersäure, und auch öfters als Nebenproduct (S. 439) erhalten werden. Selber crystallisirt in 6seitigen Prismen, hat einen scharf bittern brennenden Geschmack, wird an der Luft bald feucht, ist im Wasser leicht löslich, wird in der Hitze

bald zersetzt, und liefert nach schwachem Glühen eine im Finstern leuchtende Masse, die *Balduins* Phosphor genannt wird, welche aus salpetrigsauerm und Stickstoffoxyd-Kalk besteht; durch einfache und doppelte Wahlverwandtschaft wird es zersetzt, und ist demnach zur Darstellung anderer Präparate verwendbar.

§. 590. d) Chlorkalk, Chloroxyd-Kalk (chlorigsaurer Kalk, nach *Berzelius*), Bleichpulver, oxydirt salzsaurer Kalk (*Chlorum calcariae*, *Chloretum calcariae*, *Calcaria chlorata*). Diese Verbindung wurde zuerst von *Ternant* und *Macintosch* 1798 entdeckt, im Grofsen dargestellt und als Bleichmittel verwendet, darauf von *Dalton*, *Welter*, *Tomson*, *Grouvelle*, *Descroizilles*, *Berzelius* und andern Chemikern untersucht, von *Labarraque* als desinficirendes Mittel, und so fort in der medicinischen Praxis angewendet; seines in technischer und arzneylicher Hinsicht nun sehr ausgedehnten Gebrauches wegen wird er fabriksmässig in grofsen Quantitäten verfertiget und in Handel gebracht, über welch sämmtliche Gegenstände nachfolgende Schrift: „*Stratingh* über die Bereitung, die Verbindungen und die Anwendung des Chlors etc., übersetzt und mit Anmerkungen versehen von Dr. *Keiser*; Ilmenau 1829 mit Abbildungen, die verschiedenen Apparate zur Darstellung der Chlorverbindungen enthaltend, versehen", ausführlich handelt, demnach hierauf verwiesen und nur die Bereitungsart im Kleinen aufgenommen wird. In eine tubulirte Retorte bringt man das S. 396 angegebene Verhältnifs von Kochsalz und schwarzem Manganoxyd, setzt diese Retorte in ein Sandbad, kittet einen Vorstofs mit abwärts gekrümmter enger Mündung, oder eine gebogene weite *) Glasröhre an, und verbindet sie mit nachfolgend beschriebener Vorrichtung: Man wählt ein geräumiges, mehr weites als hohes cylindrisches Glasgefäfs mit weiter Mündung (z. B. ein niederes Zuckerglas)

*) Damit die Röhre nicht so leicht verstopft werde.

belegt den Boden mit etwas feuchtem Koch- oder zerstossenem Glaubersalz, und bringt darauf ganz locker 126,5 Theile mit Sorgfalt bereitetes Kalkhydrat, das nämlich mit der nöthigen Menge Wasser in ein ganz feines gleichartiges Pulver gebracht wurde; hierauf nimmt man einen Glastrichter, der in besagtes Gefäfs umgekehrt, d. i. mit der weiten Mündung abwärts bis auf einen geringen Abstand von dessen innern Wand, hinab gebracht werden kann, und dessen engere Röhre nicht bis an den Rand des cylindrischen Gefäfses reicht; besagten Trichter stellt man auf 3 bis 4 Steinchen oder dergleichen Holzstückchen, so dafs selber nur wenig in das Kalkhydrat eingetaucht sich befindet; nun wird die Mündung des besagten Gefäfses mit einem grofsen genau passenden Korkstöpsel versehen, in welchem sich zwey Oeffnungen befinden, die eine nämlich um die Retorte durch den Vorstofs oder das Gasleitungsrohr mit selbem verbinden zu können, welch letzteres und so das abwärts gekrümmte Ende des Vorstosses durch den Stöpsel und Trichter (der hier eine Art Recipienten vorstellt) hindurch geht und bis nahe am Boden besagter Vorlage reicht; in die 2. Oeffnung wird der kürzere Schenkel einer ungleichschenkligen Verbindungsröhre eingekittet, deren längerer Schenkel in eine zweyte, zum Theil mit Kalkmilch angefüllte Flasche zu stehen kömmt; aufser diesem ist es vortheilhaft, einen unterhalb in einen rechten Winkel gebogenen Glasstab in den Korkstöpsel einzuschieben, der neben dem Trichter bis in den pulverigen Kalk reicht, welchen man sodann umrühren kann, jedoch darf die Oeffnung in dem Korkstöpsel, durch welche der Glasstab eingeschoben worden, nicht gröfser seyn, als eben nöthig ist, um denselben umdrehen zu können, damit durch selbe kein Gas entweichen könne; nachdem der Apparat so zusammengestellt, und der Korkstöpsel sorgfältig an die Mündung des Cylinderglases aufgekittet, und so auch die übrigen Fugen gehörig vermacht worden sind, wird die nothwendige Menge Schwefelsäure früher mit

der bestimmten Menge Wasser verdünnt eingetragen, und darauf die Destillation bei gelindem Feuer begonnen, welche so lange fortgesetzt, als noch Gas entwickelt und vom Kalkhydrat absorbirt wird, wobei vorzüglich darauf zu achten ist, dafs die Gasentwicklung nur ganz langsam — besonders aber gegen Ende der Operation — vor sich gehe, weil sonst das Chlor nicht gehörig absorbirt wird, sondern in die 2. Flasche übergeht, wie man öfters auch das Kalkpulver, wie gesagt, umrührt, was auch nach geendigter Destillation geschieht, demnach man den Apparat noch einige Zeit stehen läfst, dann erst auseinander nimmt, und das in der ersten Vorlage befindliche Pulver in ein Glasgefäfs, mit genau passendem Stöpsel versehen und überdiefs wohl vermacht, aufbewahrt. Eine zweyte Hauptsache bei dieser Operation ist, die Vorlage bei warmer Witterung kühl zu erhalten, demnach mit öfters gewechselten, in kaltes Wasser getauchten Tüchern etc. zu umgeben, weil sonst der Kalk im Verhältnifs der hierbei gesteigerten Temperatur um so weniger Chlor absorbiren kann.

Nachstehend beschriebenen Apparat habe ich sehr zweckmäfsig gefunden, um im Kleinen Chlorkalk zu bereiten: Man nehme einen bei 2—3 Fufs langen und bei 3 Zoll im Durchmesser habenden Glascylinder, bringe in denselben wagrecht liegend, das entsprechende Verhältnifs Kalkhydrat mit dem $\frac{1}{10}$ Theil Koch- oder zerstossenen Glaubersalz gemengt, ein, versehe beide Mündungen mit einem genau passenden, dichten Korkstöpsel, in dessen einen, das aus einem im Sandbade befindlichen Ballon oder Kolben — in dem das zur Chlorentwicklung nöthige Verhältnifs Kochsalz, Schwefelsäure, Wasser und schwarzes Manganoxyd befindlich ist — ausgehende Gasleitungsrohr (S. 384), in den andern aber eine in einen rechten Winkel gebogene Röhre befestiget wird, welch letztere gleichfalls in eine zum Theil mit Kalkmilch versehene Flasche reicht, um das nicht absorbirte Gas zu verdichten, und destillirt nun, indem man die Korkstöpsel wie angegeben, gut vermacht und so die übrigen Fugen gehörig verkittet, mit den vorhin angegebenen Vorsichten, wo dann das Gas durch die ganze Röhre hindurch streicht, und so hinläng-

lich Gelegenheit hat, absorbirt zu werden. Will man das in Rede stehende Präparat in gröfserer Menge darstellen, so ist nachfolgender Apparat sehr vortheilhaft: Man lasse sich einen hölzernen, viereckigen, gut gefalzten, dem Verhältnifse des Bedarfs angemessenen Kasten bereiten, der innen mit Oehlfirnifs mehrmals überstrichen, die Fugen alle mit fettem, oder besser Harz-Kitt *) gut vermacht, und innen zu beiden Seiten in Abständen von 3 Zoll mit Leisten versehen sind, auf welchen hölzerne gleichfalls gefirnifste Schubbretter ruhen, die an einem Ende zu mit einer länglichen, ungefähr 2—3 Zoll langen und $\frac{1}{2}$ Zoll weiten Oeffnung oder Einschnitte versehen sind, und die dergestalt eingeschoben werden, dafs die Oeffnung des einen Faches an der hintern, und die des über selbem kommenden an der vordern Seite zu stehen kömmt, sonach in entgegengesetzter Richtung befindlich ist; die vierte Seitenwand ist, wie es sich wohl von selbst versteht, zum Herausnehmen eingerichtet, und läfst sich durch eine genau laufende Falze wieder einbringen, wie man auch nach hergestelltem Apparat die Fugen noch mit einem Leinmehlkitt verstreicht (S. 278); in der obern Wand des Kastens befinden sich an den beiden Enden 2 kleinere runde Oeffnungen, in deren eine das Gasleitungsrohr — von Glas oder Bley — befestiget wird, das durch sämmtliche Fächer, in gehörigen Ortes angebrachte Oeffnungen bis in die unterste Abtheilung zu stehen, in die andere Mündung gleichfalls ein ungleichschenkliges Rohr kömmt, um das nicht absorbirte Chlorgas in eine Flasche mit Kalkmilch oder kohlensaure Kalilauge zu leiten. In beiden angeführten Fällen bleibt das Verhältnifs des Kalkhydrats —, das in dem eben beschriebenen Kasten auf die Schubfächer allein, oder mit den benannten Salzen in der angegebenen Quantität gemengt, so uneben als möglich im gehörigen Verhältnifse vertheilt wird — zu den Ingredienzien, welche durch ihre gegenseitige Reaction Chlor entwickeln, das vorhin Angegebene, demnach ich nur zu bemerken brauche, dafs nach sorgfältig hergerichtetem Apparat, das aus gläsernen oder auch bleyernen Kolben oder Retorten entwickelte Chlorgas durch besagte Leitungsröhre in das unterste Fach gelangt, über den dort befindlichen Kalk streicht, und von selbem nach Verhältnifs der Berührung absorbirt wird; der daselbst nicht aufgenommene Antheil geht durch die hier angebrachte Oeffnung in die 2. Ab-

*) Aus gleichen Theilen Pech, Terpenthin und Gyps bestehend.

theilung des Kastens, kömmt wieder mit dem Kalk in Berührung, hat sonach neue Gelegenheit, aufgenommen zu werden, während das auch von hieraus noch gasförmig entweichende Chlor in die 2. oberhalb befindliche Abtheilung steigt, und so fort, so, dafs nach Verhältnifs der angewendeten Menge binnen 36 bis 48 Stunden alles Kalkhydrat in den entsprechenden Zustand versetzt wurde, demnach dann Chlor in die Flasche tritt. Sollte der in den obern Abtheilungen befindliche Chlorkalk nicht die entsprechende Beschaffenheit haben, so kommen diese Fächer bei einer 2. Operation unterhalb, und auf die obern reines Kalkhydrat.

§. 591. In Hinsicht des Vorganges bei dieser Operation ist man noch nicht im Reinen; viele Chemiker sind der Meinung, das Chlor werde von dem fein pulverigen Kalk eben so absorbirt, wie es von andern porösen Körpern erfolgt, demnach um so mehr Chlor absorbirt werde, je mehr die Kalktheile durch das Wasser — und so auch durch das Koch- oder Glaubersalz — aus einander gebracht, je niederer die Temperatur selbst ist, und je längere Zeit es mit selben in Berührung bleibt, demnach die oben angegebene Vorsicht nöthig erscheint; hat jedoch eine Temperaturerhöhung statt gefunden, so kann sich gleichwohl durch partielle Wasserzersetzung eine Chlor-, Oxygen- und Hydrogen-Kalkverbindung erzeugen. *Berzelius* (Annalen für Physik und Chemie 1828 Nro. 4 S. 541) hält es jedoch mehr der Analogie entsprechend, dafs, wenn Chlor auf nassem Wege mit einer oxydirten Basis in Berührung kömmt, letztere partiell zersetzt wird, indem sie Sauerstoff an einen Theil Chlor abgibt, wodurch chlorige Säure — eigentlich aber Chloroxyd nach unserer Nomenclatur, wie S. 401 angeführt — gebildet wird, das mit dem unzersetzten Kalk in Verbindung geht, während das übrige Chlor mit dem reducirten Calcium sich vereiniget, womit Calciumchlorid gebildet wird, das mit dem übrigen Kalk eine basische Verbindung (S. 901) darstellt, wornach besagter Chlorkalk aus Chloroxyd — nach *Berzelius* aus chlorigsauerm Kalk und basischem Calciumchlorid besteht.

Houton Labillardière und *Dingler* sind geneigt, eine eigenthümliche Verbindung aus 1 Atom Kalk, 1 Atom Wasser und 2 Atomen Chlor bestehend, anzunehmen, aus welcher und überschüssigem Kalk das in Rede stehende Präparat zusammengesetzt sey, jedoch lasse sich nur die reine Verbindung darstellen, wenn der Kalk genug Wasser (auf 100 Theile des erstern 95 Theile des letztern) enthalte. Raab (*Buchners* Repertorium 32. B. S. 224) glaubt, der Chlorkalk bestehe aus Calciumchlorid, Calciumhyperoxyd (entstanden durch Aufnahme von Sauerstoff, von einem Theil zersetzten Kalk, dessen Calcium in erstere Verbindung übergegangen ist) dann Chlorhydrat; dafs nach Umständen der Chlorkalk aus diesen Bestandtheilen, und selbst aus Chloroxyd-Kalk-nebst basischem Calciumchlorid bestehen könne, dürfte sehr wahrscheinlich seyn.

§. 592. Der Chlorkalk bildet ein weifses zartes Pulver, das einen dem Chlor zukommenden Geruch und einen sehr unangenehmen zusammenziehend scharfen Geschmack besitzt; der Luft ausgesetzt zieht er Kohlensäure an und stöfst Chlor aus, hat er zugleich Gelegenheit, Feuchtigkeit anzuziehen, so bildet sich, besonders unter Einwirkung des Lichtes salzsaurer Kalk, während auch Sauerstoff entweicht; im destillirten Wasser löset sich der sogenannte neutrale Chlorkalk fast gänzlich, der basische aber mit Rücklassung des überschüssigen Kalkes auf, dessen Menge um so gröfser ist, je unzweckmässiger das Präparat dargestellt wurde; reiner Chlorkalk braucht bei 10 Theile Wasser zur gesättigten Auflösung; die Solution ist gelblicht, riecht gleichfalls nach Chlor, zerstört die Pflanzenfarben, besonders bei Gegenwart einer Säure, setzt in oben besagtem Zustande kleine Prismen ab, die sich im Wasser sehr leicht auflösen und durch Einfluss der Atmosphäre so zersetzt werden, dafs Chlor entweicht und kohlensaurer Kalk gefällt wird; durch Einwirkung des Lichtes wird aber aus selber Sauerstoff entbunden,

eben so in höherer Temperatur, während salzsaurer (und je nach der Behandlung mehr oder weniger chlorigsaurer) Kalk aufgelöst bleibt. Wird das Bleichpulver in einer Retorte mässig erhitzt, so entweicht Chlorgas, zuletzt etwas Sauerstoff und Chloroxydul; im Rückstande bleibt dann ein Gemenge von Calciumchlorid, chlorigsauerm — nach *Berzelius* chlorsauerm — Kalk nebst Kalkhydrat. Die Auflösung ist im Stande, noch Chlor aufzulösen, und bildet dann doppelt Chlorkalk, der auch entsteht, wenn man derselben nach und nach behutsam so viel Säure zusetzt, dafs die Hälfte des Kalkes dadurch gebunden wird; sonst entwickeln die Säuren gleichfalls Chlorgas; die fixen Alkalien scheiden aus der Auflösung Kalkhydrat ab, und es bilden sich Chlorkali oder Natron, Ammoniak aber zersetzt die Auflösung ganz (S. 351).

Der Chlorkalk wird nicht allein als ein Mittel, wie S. 393 gesagt, um schädliche Dünste zu zerstören — wozu man nach Verhältnifs des Raumes 1 bis 2 Kaffeelöffel voll auf eine Tasse mit Wasser befeuchtet, oder wenn man schneller Gas entwickeln will, mit Essig angemacht, oder mit gleichen Theilen sauern schwefelsauerm Kali gemengt, an jenem Orte frey stehen läfst — sondern auch im flüfsigen Zustande zum äufserlichen Gebrauche, um bösartige Geschwüre etc. zu waschen, mit vielem Wasser verdünnt, zum Ausspülen des Mundes, mit Butter gemengt als Salbe, und mit verschiedenen Zusätzen selbst zum innerlichen Gebrauche verwendet; nicht minder ist derselbe in technischer Hinsicht als Bleich-, ferner als ein Mittel wichtig, um stinkenden Gegenständen z. B. Cadavern den Geruch zu benehmen, sonach auch Branntwein zu entfuseln, endlich selbst in analytischer Hinsicht, um Eisen, Mangan (S. 336), Nikel, und Kobalt aus ihren Verbindungen abzuscheiden.

§. 593. Aufgelöster Chlorkalk (*Liquor calcariae chloratae*, *Liquor calcis oxymuriaticae*, *Subchloruretum calcis liquidum*, *Liquor antimiasmaticus Labarraque*) wird zum medicinischen Gebrauche dergestalt bereitet, dafs man nach Vorschrift mehrerer Pharmacopöen 1 Theil Chlorkalkpulver in eine Flasche bringt, mit 10 Theilen Wasser

übergiefst, und durch Schütteln die lösende Wirkung des Wassers befördert, wornach man die Solution schnell filtrirt, und so, oder mit eben so viel Wasser verdünnt verwendet; nach andern Vorschriften soll man das Chlorgas in eine dünne Kalkmilch leiten; jedoch ist diese Methode minder zweckmässig, weil sich, wenn das Fluidum nicht häufig umgerührt wird, oder sonst die Chlorentwicklung rasch erfolgt, oder wenn eine Temperaturerhöhung eintritt, sich in diesem Verhältnifse chlorigsaurer (nach *Berzelius* chlorsaurer) Kalk bildet; in keinem Falle aber darf die Auflösung lange aufbewahrt werden, weil sie sich auch ohne Einfluss der Luft und des Lichtes entmischt.

Da es bei Anschaffung des fabriksmässig dargestellten Chlorkalkes darauf ankömmt, zu wissen, wie viel derselbe wirkliches Chlor besitze, so haben sich mehrere Chemiker, insbesondere *Gay-Lussac*, *Morin*, *Houton Labillardière* und neuerlich Prof. *Zennek* in Stuttgart (siehe *Erdmanns* Journal für technische und ökonomische Chemie 10. B. 3. Heft S. 289 u. s. f.) bemüht, ein zweckmässiges Verfahren hierzu anzugeben; nach ersterm soll sonach, wie beim flüfsigen Chlor und beim Manganhyperoxyd angegeben, die vorsichtig bewirkte concentrirte Auflösung des Chlorkalkes welche von einem Theil trockener Verbindung bewirkt, und schnell filtrirt wurde, 300 Theile einer Indigosolution (selbe, wie S. 399 angegeben, in 1000 Theilen einen Theil Indigo enthaltend), entfärben; *Morin* empfiehlt, besagte Solution einer salzsauern Mangansalzsolution zuzusetzen, wodurch salzsaurer Kalk gebildet, Manganhyperoxydhydrat gefällt und Chlor entwickelt wird, welche im genauen Verhältnifse der vorhandenen Bestandtheile stehen; nach letzterm wird der Chlorgehalt aus dem Gewichtsverluste, der sich ergibt, wenn die Auflösung des Chlorkalkes mit zugesetzter concentrirter Salzsäure versetzt wird, während welchem sich nämlich Chlorgas entwickelt, ermittelt; wenn jedoch zugleich kohlensaurer Kalk vorhanden ist,

so mufs die Zersetzung mit Aetzammoniak geschehen, was dann complicirter ist, und demnach am besagten Orte nachgesehen werden mufs.

§. 594. e) Phosphorsaurer Kalk. Der phosphorsaure Kalk (*Phosphas calcis*, *Calcaria phosphorica*) wird selten mehr als weifs gebranntes Hirschhorn (*Cornu cervi ustum album*) und dann meistens nur als Zusatz zu Zahnpulvern etc., sondern als Knochenasche zur Darstellung der Phosphorsäure und des Phosphors gebraucht; erwähnte Knochenerde ist basisch phosphorsaurer Kalk, aufser welchem *Berzelius* noch 4 Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Kalke unterscheidet, als:

1) Neutraler phosphorsaurer Kalk kömmt in einigen Mineralwässern in den übrigen salzigen Bestandtheilen aufgelöst vor, und bildet sich, wenn man zu einer Auflösung des salzsauern Kalkes gelöstes phosphorsaures Natron bringt, wornach ein crystallinisches Pulver sich abscheidet, das im Wasser unlöslich und geschmacklos ist.

2) Erster basisch-phosphorsaurer Kalk, der in thierischen Knochen *), im Harne, der Milch, dem Eyweifs etc. vorkömmt. Durch die Kunst erhält man ihn, wenn man salzsauern Kalk in phosphorsaures Natron tröpfelt, von letzterm aber einen Theil unzersetzt läfst, oder durch Reinigen der Knochenasche, indem man diese in Salzsäure auflöst, und durch Ammoniak fällt; so erhalten bildet er einen gallertartigen Niederschlag, der zu einem harten Klumpen austrocknet, geschmacklos, im Wasser unlöslich ist, in der Hitze zu einer emailartigen Masse schmilzt, und sich in starken Säuren auflöst. Die gebrannten Knochen, welche durch Aussetzen in der Hitze ihre Gestalt gar nicht verändern werden, um das sogenannte weifs gebrannte Hirschhorn (*Cornu cervi ustum prae-*

*) Selbe enthalten aber (S. 430) auch etwas flufs- und kohlensauern Kalk, dann phosphorsaure Bittererde und Natron.

paratum) zu erhalten, möglichst fein gepulvert, mit heifsem Wasser ausgesüfst, um alle anhängenden salzigen Theile zu entfernen, dann getrocknet.

3. Zweyter basisch-phosphorsaurer Kalk, der in der Natur crystallisirt, als Apatit, Spargelstein und Moraxit vorkömmt.

4) Saurer phosphorsaurer Kalk, welcher sich bildet, wenn man das neutrale Salz in einer stärkern Säure, z. B. Salz-, Salpeter- oder auch Phosphorsäure auflöst, und die Lösung abdampft, wo kleine Blättchen oder Schuppen anschiefsen, die sauer schmecken, an der Luft feucht werden, sich im Wasser leicht auflösen, und in höherer Temperatur zu einem halbdurchsichtigen Glase schmelzen.

5) Säuerlicher phosphorsaurer Kalk, der sich bildet, wenn man der Auflösung des sauern phosphorsauern Kalkes Alkohol zusetzt, wo sich ein weifser Niederschlag (S. 444) zeigt.

§. 595. f) Schwefelsaurer Kalk (*Sulfas calcis, Calcaria sulfurica*). Dieses Salz ist als Mineral schon lange bekannt, und kömmt als Gyps, Alabaster, Marien- oder Frauenglas, dann als Anhydrit (wasserfreyer Gyps), und zwar crystallisirt, derb, körnig u. s. w. nicht minder in vielen Quellwässern aufgelöset vor; durch die Kunst entsteht es, wenn Kalksalze mit Schwefelsäure oder schwefelsauern Salzen auf nassem oder auch trockenem Wege (S. 884) zusammen kommen. In der Natur kömmt der schwefelsaure Kalk crystallisirt in säulenförmigen Crystallen mit verschiedenen Abänderungen, deren primitive Form das Rhomboeder ist, vor. Durch die Kunst kann man ihn nur in kleinen nadelförmigen oder körnigen Crystallen erhalten; sonst bildet er auf letztere Weise dargestellt, ein weifses Pulver, das einen geringen bitterlich salzigen Geschmack besitzt, an der Luft unverändert bleibt, sich in beiläufig 462 Theilen kaltem, und nicht viel weniger heifsem, viel mehr in einem salzhältigen Wasser auflöst, an den Weingeist aber gar nichts

abgibt; einer höhern Temperatur ausgesetzt, verliert er sein 21 Procent betragendes Crystallwasser, was bei den ganzen Crystallen unter Prasseln erfolgt, wornach er in ein weifses Pulver zerfällt, das man gebrannten Gyps heifst, und der die besondere Eigenschaft besitzt, sein verlornes Wasser wieder aufzunehmen, und damit gleichförmig unter Volumensvermehrung zu erhärten, wodurch er zu Abgüfsen, Gypsfiguren etc. geeignet ist; stärker erhitzt, backt er zusammen, saugt dann nicht mehr Wasser ein, und heifst nun todt gebrannter Gyps, zu seiner gänzlichen Schmelzung braucht er jedoch Glühhitze; zersetzt wird er vorzüglich durch doppelte Wahlverwandtschaft (S 414), dann durch Kohle und Wasserstoffgas mit Hülfe einer höhern Temperatur. Früher ward der blättrige Gyps (wie 1. Theil S. 216 bemerkt) unter dem Namen *Glacies marine*, *Lapis specularis*, und gepulvert als *Specificum virgineum*, jetzt aber nur noch in der Thierarzneykunde gebraucht; sonst verwendet man ihn noch als Ueberzug auf den fetten Kitt, zuweilen zur Bereitung des Schwefelkalkes (S. 904).

§. 596. g) Flufssaurer Kalk, gewöhnlich Flufsspath, nach *Berzelius* Fluorcalcium genannt, ist in so ferne merkwürdig, als er zur Darstellung der Flufssäure (S. 492) gebraucht wird. Selber kömmt in der Natur in Gängen und Lagern als Begleiter verschiedener Mineralien, und zwar derb, auch crystallisirt in Würfeln und Octaedern vor, so wie er auch im Schmelz der Zähne, den Knochen, und im Urine, dann in mehreren Pflanzen, endlich auch in einigen Wässern, besonders in der Carlsbader Quelle zu finden ist. Durch die Kunst bildet er sich beim Zusammenkommen eines löslichen Kalksalzes mit einem andern flufssauern Salze, in welchem Falle ein weifses Pulver zu Boden fällt; der natürliche Flufsspath kömmt in verschiedenen Farben vor, hat ein spec. Gewicht über 3,0, ist ziemlich hart, im Wasser unlöslich, gelinde erhitzt phosphorescirt er, stärker erhitzt, ver-

liert er diese Eigenschaft und zerspringt dann unter Verlust des eingeschlossenen Wassers, bei einer starken Hitze schmilzt er zu einem Glase; durch Schwefelsäurehydrat unter Mitwirkung der Wärme wird Flufssäure ausgeschieden; wasserfreye Schwefelsäure vermag den Flufsspath nicht zu zersetzen, wohl aber trockenes salzsaures Gas, das man in einer Röhre über erhitzten Flufsspath leitet, wo dann Flufssäure frey wird.

§. 597. h) Kohlensaurer Kalk (*Carbonas calcis, Calcaria carbonica*) kömmt in der Natur, wie im 1. Theil S. 212 gesagt, sehr häufig, und nach seiner verschiedenen Beschaffenheit und Reinheit, als Kalkstein, Marmor, Kreide, Kalkspath, Mondmilch u. s. w. — und zwar derb, in besonderen Gestalten, dann crystallisirt in verschiedenen Formen, deren Grundgestalt das Rhomboeder ist, vor; sonst ist er im aufgelösten Zustande in Wässern, dann auch als animalisches Product, als äufsere Bedeckung der Schalthiere, wie der Schnecken, Muscheln, Austern, Krebsen etc., obwohl nicht ganz rein zu finden; durch die Kunst bildet er sich bei Zerlegung verschiedener Kalksalze durch kohlensaure Alkalien, oder auch wenn letztere mit reinem Kalk zusammen kommen, auf welch erstere Weise man z. B. den Gyps in den Salmiakfabriken durch kohlensaures Ammoniak zerlegt; in diesem Falle erhalten, bildet er ein weifses feines Pulver, das weder Geruch noch Geschmack besitzt, an der Luft unverändert bleibt, sich in reinem Wasser sehr schwer, in kohlensauerm Wasser aber leicht auflöst, so zwar, dafs 100 Cubikzoll desselben 27 Gran vom besagten Salze aufnehmen, in welcher Form, nämlich als saurer kohlensaurer Kalk er in den Quellwässern vorkömmt, aus welchen sich durch Einflufs der Atmosphäre oder durch Erhitzen, wodurch der zweyte Antheil Kohlensäure ausgeschieden wird, der kohlensaure Kalk sich wieder absetzt, und so bei mehreren Gelegenheiten den Pfannenstein, Topfstein und den Tropfstein bildet; einer höhern Temperatur ausgesetzt, verliert er die Kohlen-

säure, und reiner Kalk bleibt zurück; wird er aber schnell bis zum Glühen erhitzt, so verliert er nur die Hälfte Kohlensäure, sintert zusammen und ist dann auch todt gebrannter Kalk (siehe S. 895), was sonst bei Gegenwart anderer Erden erfolgt; fest in Gefäßen eingestampft schmilzt er in hoher Hitze, ohne Kohlensäure zu verlieren, zersetzt wird er durch die meisten Säuren, die die Kohlensäure (S. 513) ausscheiden, dann durch doppelte Wahlverwandtschaft, worauf sich die Darstellung einiger kohlensauern Salze gründet.

Der kohlensaure Kalk in Form der Krebsaugen und Austerschalen, seltener als Perlmutter, Schnecken- und Eyerschalen, Weifsfischbein, Schwammstein (2. Theil S. 660), Krebsscheeren, Perlen, weifse und rothe Corallen etc., (2. Theil S. 657) dient als innerliches Arzneymittel, aufserdem zur Entwicklung der Kohlensäure, zur Bereitung des kohlensauern Ammoniaks, Abscheidung der vegetabilischen Säuren u. s. w.; zum pharmaceutischen Zwecke wird reine Kreide (1. B. S. 213) dann carrarischer Marmor (1. B. S. 214), auch zuweilen Austerschalen (2. B. S. 657) verwendet; erstere zwey werden vorschriftsmässig zu dem erwähnten Gebrauche gepulvert, mit einer hinreichenden Menge destillirtem Wasser in einem steingutenen Gefäfse gekocht, um die vorhandenen salzigen Theile zu entfernen, sonach dieses ab- und neues Wasser aufgegossen, wornach man durch Schlämmen das feinere vom gröbern absondert, ersteres auf ein Filtrum sammelt und gehörig trocknet.

Die so gereinigte Kreide (*Creta depurata*), wie auch der gepulverte Marmor bildet ein weifses Pulver, das sich mager aber doch weich anfühlen läfst, etwas an der Zunge klebt, den Gaumen austrocknet, sich in verdünnter Essigsäure ohne allen Rückstand auflöset, damit eine ungefärbte Flüfsigkeit liefert, die durch eisenblausaures Kali nicht getrübt wird; ein entgegengesetztes Verhalten deutet auf Verunreinigungen.

Um die präparirten Austerschalen (*Conchae praeparatae*) zu

erhalten, müssen diese mittelst einer Bürste und heifsem Wasser zuerst von den an ihrer äufsern Fläche anhängenden Unreinigkeiten befreyt, dann getrocknet, gepulvert und geschlämmt werden; da es bei Anwendung als innerliches Arzneymittel darauf ankömmt, dafs sie höchst fein zertheilt sind, so soll dasselbe auf dem Präparirsteine vorgenommen und dann noch geschlämmt, und eben so sollen die Krebssteine etc. behandelt werden. Nach einigen Vorschriften soll man die Krebssteine so lange einweichen, bis der sich anfänglich entwickelnde unangenehme Geruch sich ganz verloren hat, nach Andern die gepulverten Austerschalen mit Wasser, dem man etwas kohlensaures Kali zugesetzt hat, auskochen. — Früher hatte man Corallen, Perlmuttermuschel, Krebssteine in Essig aufgelöst, und durch kohlensaures Kali wieder kohlensauern Kalk gefällt, den man dann *Magisterium Coralliorum, matris perularum et oculorum cancri* hiefs.

d) *Metalle deren Sauerstoffverbindungen insbesondere Alkalien genannt werden.*

1. *Lithium.*

§. 598. Darunter versteht man die metallische, aber nur unvollständig abgeschiedene Grundlage des im Jahre 1817 von *Arfwedson* dargestellten Lithions, das aber nur in geringer Menge den Bestandtheil einiger Mineralien, wie des Lepidolith, Petalith, Spodumen etc. ausmacht, und demnach gar kein pharmaceutisches Interesse gewährt, weswegen wir die nähere Ausführung der chemischen Verhältnifse dieses Stoffes den chemischen Lehrbüchern überlassen.

2. *Natrium.*

§. 599. Das Natrium, auch Natronium oder Sodium (*Natrium, Natronium, Sodium*) genannt, ist die metallische Basis des Natrons; selbe kömmt mit Chlor verbunden als Kochsalz, dann als Oxyd mit mehreren Säuren und als Bestandtheil mehrerer Mineralien (1. B. S. 100), wie auch in gleicher Verbindung in der Asche vieler Pflanzen, dann in meh-

reren thierischen Flüfsigkeiten vor. Im isolirten Zustande wurde es zuerst von *Davy* 1807 auf electrochemischem Wege, nämlich durch Aussetzen eines mässig feuchten Natriumoxydhydrates der Wirkung eines galvanischen Apparates, wo unter Ausscheidung vom Oxygen und Hydrogen, vom zersetzten Natron und Wasser herrührend, Natrium an dem negativen Poldrahte sich ablagert; schneller erfolgt besagte Zersetzung, wenn man das Natronhydrat mit Quecksilber in Berührung der electrischen Einwirkung aussetzt, wo sich dann ein Amalgam des Natriums bildet, das durch Destillation in mit Stickstoff gefüllten Retorten wieder zersetzt wird, indem Quecksilber übergeht und Natrium zurückbleibt, das dann unter reinem Steinöhl aufbewahrt wird. Auf pyrochemischem Wege läfst sich dasselbe darstellen, wenn man schmelzendes Natronhydrat mit glühenden Eisenspänen in Berührung bringt, oder ein Gemenge von kohlensauerm Natron und Kohlenpulver aus einer eisernen Retorte einer heftigen Hitze aussetzt, welch beide Verfahrungsarten beim Kalium näher beschrieben werden, endlich wenn man Kalium mit trockenem Kochsalz in eisernen Röhren etc. erhitzt, wo Natrium ausgeschieden wird, Chlorkalium aber im Rückstande bleibt.

§. 600. Das Natrium hat eine bläulicht-weifse Farbe, ziemlichen Metallglanz, die Consistenz des Wachses, und ein spec. Gew. von 0,972; in der Kälte wird es fester und etwas dehnbar, an der Luft und im Wasser schnell oxydirt, welch letzteres unter Feuererscheinung und Verbrennen des freywerdenden Hydrogengases erfolgt; bei ungefähr + 50° R. wird es ganz weich und bei + 90° R. vollkommen flüfsig, jedoch erst in heftiger Rothglühhitze flüchtig, geht mit andern Stoffen Verbindungen ein, steht aber dem Kalium in der Verwandtschaft nach. Mit dem Sauerstoff unterscheidet man 3 Verbindungsstufen, nämlich:

a) Das Natriumsuboxyd, durch allmälige Oxydation des Metalls oder Erhitzen desselben mit einer

entsprechenden Menge des Oxydes erhalten; es ist dunkelgrau, brüchig und leicht höher oxydirbar.

b) Das Natriumoxyd, gewöhnlich Natron auch Sodiumoxyd oder Soda, Mineralalkali genannt, welches die Basis der Natronsalze ausmacht, und sonach in der Natur mit mehreren Säuren, als der Schwefel-, Kohlen-, Borsäure etc. vorkömmt. Durch die Kunst kann es mittelst Verbrennen des Natriums in trockener Atmosphäre oder in Sauerstoff, wie auch mit einer äquivalenten Menge Wasser zusammengebracht, wobei Hydrogengas frey wird, sonst auch durch anhaltendes Erhitzen des salpetersauern Natrons dargestellt werden. Selbes bildet eine weifsgraue, feste, harte Masse ohne Geruch, aber von stark ätzendem Geschmack und alkalischer Reaction; zieht an der Luft Wasser und Kohlensäure an, und geht in eine trockene Salzmasse über; im Wasser ist es unter Temperaturserhöhung löslich, in der Rothglühhitze schmelzbar, aber erst beim Weifsglühen flüchtig, mit aciden Stoffen geht es in Verbindung.

c) Das Natriumhyperoxyd, durch rasches Verbrennen in Sauerstoffgas erhalten, ist eine schmutzig grüngelbe Masse, die beim Zusammenkommen mit Wasser in Natron, das sich auflöst, und in entweichendes Sauerstoffgas zerfällt.

§. 601. Aus der Verbindung des Natrons mit einem stöchiometrischen Antheil Wasser entsteht das Natriumoxydhydrat, gewöhnlich Aetznatron, reines Natron, ätzendes mineralisches Alkali, ätzende Soda (*Natrium causticum, Soda pura, Alcali minerale causticum*) genannt, welches zuerst von *Hierne* vom Aetzkali 1712 unterschieden wurde, und zur Darstellung mehrerer pharmaceutisch-chemischer Präparate auf mittelbarem Wege dargestellt wird; man löset nämlich 2 Theile crystallisirtes kohlensaures Natron in 10 Theilen reinem Wasser auf, bringt die Auflösung in einen blanken eisernen Kessel zum Kochen, und setzt nun in kleinen Portionen unter häufi-

gem Umrühren 1 Theil Kalkhydrat zu, läfst Alles noch eine Viertelstunde oder so lange kochen, bis eine Probe der klaren Flüfsigkeit weder mit Säuren aufbraust, noch durch Kalkwasser getrübt wird, wornach man die Lauge entweder durch reine ausgewaschene Leinwand durchseiht, oder in mit selber voll angefüllten, darnach gut verstopften Flaschen *) absetzen läfst, und die klar gewordene Lauge entweder als solche alsogleich zu weiterm Gebrauche verwendet, oder bis zu einem spec.Gew.von 1,340 concentrirt, unter dem Namen *Liquor natri caustici*, *Liquor hydratis natrici*, *Lixivium sodae purae*, *Soda caustica fluida*, *Liquor sodae concentratus*) vorräthig hält, oder auch in einem reinen eisernen, besser aber silbernen Gefäfse bis zum ruhigen Flufse abdampft, dann auf eine Platte, oder in die Höllensteinformen (S. 262) eingegossen, und vor dem gänzlichen Erkalten in wohl zu verschliefsende Gefäfse gebracht, unter oben angegebenen Namen aufbewahrt.

Die Bildung desselben gründet sich darauf, dafs der Kalk seiner grofsen Verwandtschaft mit der Kohlensäure wegen, dem kohlensauern Natron die Säure entzieht, damit eine unauflösliche Verbindung (S. 919) darstellt, während das Natron im Wasser aufgelöst bleibt, durch Abdampfen das Lösungsmittel verliert, und nur mit dem Hydratwasser vereinigt zurückbleibt. Auch kann man schwefelsaures Natron in heifsem Wasser auflösen, $\frac{1}{4}$ Theil geschmolzenes Aetzkali zusetzen, und die Lauge gehörig concentrirt, in bedeckten Gefäfsen zum Crystallisiren bringen, wo dann schwefelsaures Kali herauscrystallisirt wird, Natron aber noch aufgelöst bleibt u. s. w., oder aufgelöstes Glaubersalz durch Barytwasser (S. 879) zersetzen, auch hydrothionsaures Natron mit Kupferoxyd fällen, in welch letzterm Falle, wie S. 578 angegeben, Schwe-

*) Das Umständliche dieses Verfahrens ist bei Darstellung des Aetzkalis nachzusehen. — Eine Tabelle, den Natrongehalt einer Sodalauge angebend, findet sich in der Stöchiometrie.

felkupfer gefällt wird, hier aber Natron aufgelöst bleibt, das gehörig durch Kalk oder etwas hydrothionsaures Natron gereiniget, weiter verwendet werden kann.

Das Natronhydrat bildet im geschmolzenen Zustande eine weifse, ziemlich harte, spröde Masse von faserigem Bruche, scharf ätzendem Geschmacke und von starker alkalischer Reaction, zieht an der Luft Anfangs Wasser, dann aber gleichfalls Kohlensäure an, und zerfällt hierauf zu einem Pulver; im Wasser und Alkohol ist es unter Temperaturserhöhung leicht löslich, aus welch ersterer Lösung es in abgestumpften Tafeln, die Crystallwasser enthalten, anschiefst; sonst ist es in der Hitze schmelzbar, aber erst beim Rothglühen theilweise flüchtig, und hat die Eigenschaft, mehrere Körper aufzunehmen, mit Fettarten trocken bleibende Seifen zu bilden.

Die Reinheit des festen und aufgelösten Natronhydrats ergibt sich aus der ungefärbten Beschaffenheit, dafs die Auflösung keinen Bodensatz gibt, mit Kalkwasser nicht getrübt wird, mit reiner Salzsäure nicht aufbraust, und mit selber neutralisirt, nach dem Abdampfen nichts als Kochsalz liefert.

§. 602. Unter den weitern Verbindungen sind pharmaceutisch wichtig:

a) Chlor und Natrium. Aus der Vereinigung dieser 2 Stoffe entsteht das in technischer und chemischer Hinsicht vielfältig verwendete Kochsalz, das demnach auch Natriumchlorid, Chlornatrium (*Chloretum natrii*, *Natrium chloratum*), nach der ältern Ansicht über dessen Zusammensetzung aber salzsaures Natron (*Natrum muriaticum*, *Murias sodae Hydrothloras sodii*, dann auch *Sal culinare*, *Sal commune*, *Salgemmae*) genannt wird. Natürlich findet es sich häufig verbreitet, und bildet ganze Flötze und Lager, woraus es bergmännisch gefördert, und demnach insgemein Steinsalz genannt, dann im Meerwasser aufgelöst, woraus es durch Verdunsten mittelst der Sonnenwärme gewonnen wird, und sonach Meersalz

heifst, endlich kömmt es in den Quellwässern, und insbesondere in den Salzsoolen nebst einigen andern Salzen aufgelöst vor, woraus es gleichfalls, und zwar anfänglich durch freywilliges Verdunsten, dann aber durch Versieden des Wassers gewonnen, und als Soolensalz in Handel gesetzt wird, worüber das Ausführliche im 1. Bande S. 216 u. s. f. nachzusehen, und wo das Kochsalz als Waare beschrieben ist.

Alles im Handel vorkommende Kochsalz ist nicht rein, sondern enthält verschiedene mineralische Beimengungen; die gewöhnlichsten derselben sind: Salzsaurer Kalk und salzsaure Bittererde, salzsaures Kali, Glaubersalz, Gyps, Bittersalz, hydrojodsaures Natron, bromsaure Bittererde, salzsaures Eisen, dann auch mechanische Beimengungen, worunter beim Steinsalz insbesondere bituminöser Thon zu bemerken ist, weswegen dasselbe vor der weitern Reinigung geglüht, dann erst auf nachfolgende Weise behandelt wird: Um sich sonach gereinigtes Kochsalz (*Sal commune depuratum*) zur Darstellung chemisch pharmaceutischer Präparate zu verschaffen, wird das käufliche Salz in 4 Theilen kochendem destillirtem Wasser aufgelöst, dann zur Zersetzung des Gypses kleesaures Ammoniak so lange zugetropft, als noch ein Niederschlag erfolgt; nun zerlegt man die übrigen schwefelsauern Salze durch salzsauern Baryt, und die erdigen und metallischen Salze durch reines kohlensaures Natron; erfolgt durch keines dieser, vorsichtig zugetropft, ein Niederschlag mehr, so wird die Lauge filtrirt, und in einem steingutenen Gefäfse fortwährend abgedampft, während welchem man das sich absetzende Salz mit einem reinen beinernen Löffel herausnimmt, abtropfen läfst, und mit dieser Operation so lange fortfährt, bis zuletzt nur wenig Mutterlauge vorhanden ist, die man beseitiget. Sollte das Kochsalz auch brom- und jodhältig seyn, so mufs die Auflösung desselben zur Ausscheidung des erstern vor der besagten Fällung mit Chlorgas (S. 423) behandelt, dann längere Zeit erhitzt und zur Entfernung der Jodverbindung

das bereits gereinigte Salz mit starkem Alkohol digerirt werden, welcher dieselbe aufnimmt; um es von dem anhängenden Wasser und den extractiven Theilen zu befreyen, wird es in einem reinen irdenen Tiegel gehörig geglüht, wornach dasselbe verknistertes Kochsalz (*Sal culinare decrepitatum*) heifst.

In diesem Zustande bildet es eine weifse, aus ganz kleinen Würfeln bestehende Salzmasse; in der Natur kömmt das Kochsalz in grofsen, mehrfach zusammengehäuften, durchsichtigen, glasglänzenden Crystallen vor; auch bei sehr langsamen Verdunsten und Aussetzen einer Frostkälte bekömmt man ziemlich grofse, farbenlose, durchsichtige Würfel, zuweilen auch Octaeder, die entweder als Natriumchlorid mit Crystallwasser, oder als salzsaures Natron gleichfalls mit Wasser verbunden, angesehen werden; bei etwas schnellerm Verdampfen des Wassers sind diese Crystalle häufig nach der Mitte zu vertieft, und gestalten sich gleichsam zu hohlen, vierseitigen, treppenförmig an einander gereihten Pyramiden; sonst ist das Kochsalz geruchlos, hat einen allgemein bekannten salzigen Geschmack, bleibt an der Luft unverändert, braucht bei 3 Theile kaltes und eben so viel heifses Wasser zur Auflösung; im Weingeist ist es gleichfalls, aber nicht im Alkohol löslich, in höherer Temperatur verknistert das gewöhnliche Kochsalz, und verliert an 4 Procent, indem das so viel betragende eingeschlossene Wasser entweicht, das die Crystalle zersprengt, und so das Knistern verursacht; wird aber das in der Kälte mit Wasser anschiefsende Salz erwärmt, so zerfliefst es, und ein Theil des Salzes sondert sich ab; in grofser Hitze läfst es sich schmelzen und verflüchtigen; zersetzt wird es, wie schon viele Beispiele vorgekommen sind, mittelst einfacher, doppelter und complicirter Verwandtschaft auf nassem und trockenem Wege, sonach auch wenn man Wasserdämpfe über glühendes Kochsalz leitet, wo vermög partieller Zersetzung desselben Na-

tron gebildet und Salzsäure entwickelt wird; eben so durch nassen Thon u. s. w.

Die Reinheit dieses Salzes ergibt sich aus der ungefärbten Beschaffenheit, dafs es den rein salzigen Geschmack besitzt, an der Luft unverändert bleibt, nämlich nicht feucht wird — weil sonst salzsaurer Kalk oder Bittererde vorhanden wäre — in der angegebenen Wassermenge auflöslich und die Auflösung klar seyn mufs, in derselben weder kohlensaures Natron, salzsaurer Baryt, noch Galläpfeltinctur einen Niederschlag hervorbringen, endlich dasselbe auch durch Chlor (S. 926) nicht verändert werden darf; da mehrere dieser Beimengungen auf die mittelst selbem dargestellten Präparate, wie schon öfter (S. 410 u. S. 584) hiervon die Rede war, Einfluss haben, so ist es immer nöthig, ein gefärbtes, an der Luft feucht werdendes Kochsalz zu reinigen, was zu mehreren pharmaceutischen Zwecken auch dergestalt geschehen kann, dafs man es zu Pulver zerrieben mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes kaltem Wasser übergiefst, dieses unter öfterm Umrühren einige Zeit darüber stehen läfst, dann abgiefst; hierdurch wird zwar auch Kochsalz, jedoch vorzüglich die leichter löslichen Salze aufgenommen; wo es jedoch darauf ankömmt, ganz reine Präparate darzustellen, mufs es wie beschrieben behandelt werden.

§. 603. b) Natrium und Jod. Das Natriumjodid, Jodnatrium, in wasserhältigem Zustande auch hydrojodsaures Natron (*Jodidum natronii*, *Natronium jodatum*, *Hydrojodas sodae*) genannt, findet sich in der Asche verbrannter Meergräser und der am Meeresstrand wachsenden Pflanzen, ist sonach in der aus selben bereiteten Kelp und Varech (1. Theil S. 227) zu finden, woraus das Jod (S. 417) dargestellt wird; sonst ist es auch im Kochsalze, Meerwasser und mehreren Salzsoolen anzutreffen. Durch die Kunst erhält man selbes am besten, wenn man sich auf die (S. 788) angeführte Weise aufgelöst hydrojodsaures Eisenoxydul bereitet, dieses dann durch reines kohlensaures Natron genau zersetzt, die vom gebildeten Niederschlage abgegossene Flüfsigkeit bis zum Sieden erhitzt, einige Zeit der Luft aussetzt, um das noch aufgelöst gewesene

Eisen abzusondern, dann filtrirt, abdampft und zum Crystallisiren bringt.

Das so erhaltene, hydrojodsaures Natron oder Crystallwasser enthaltende Natriumjodid crystallisirt in ungefärbten, 4seitigen, zusammengedrückten, rhomboidalischen Prismen, die sich zu gröfseren treppenförmig angehäuften und gestreiften Säulen vereinigen, einen salzigen, etwas scharfen Geschmack besitzen, an trockener Luft ziemlich beständig bleiben, nur in feuchter Atmosphäre nach und nach zerfliefsen; sich in $\frac{3}{4}$ Theilen kaltem, und noch reichlicher in heifsem Wasser, wie auch im Alkohol auflösen, in höherer Temperatur zuerst in ihr Crystallwasser schmelzen, welches sie dann verlieren, zu einer trockenen Salzmasse sich vereinigen, die nun die eigentliche binäre Jodverbindung ist, welche in stärkerer Hitze den Feuerflufs erleidet, etwas Jod verliert, dann aber sich verflüchtiget.

Die Reinheit dieser Verbindung ergibt sich aus der ungefärbten Beschaffenheit, der leichten und vollständigen Auflöslichkeit im Wasser und Weingeist, dafs sie mit Schwefelsäure und schwarzem Manganoxyd erhitzt, nur Jod, aber nicht Chlorjodid (S. 419) entwickelt, und im aufgelösten Zustande mit Aetzsublimat zersetzt, eine der stöchiometrischen Zusammensetzung entsprechende Menge Jodquecksilber liefert.

Die Auflösung oben benannten Salzes nimmt noch eine Quantität Jod auf, und bildet dann das hydrojodigsaure Natron, oder auch Natriumdeutjodid genannt, welches zuweilen, jedoch mehr die obige Verbindung als Arzneymittel verwendet wird.

c) Natrium und Schwefel. Beide Stoffe können sich nach *Berzelius* gleich dem Kalium in 7 Verhältnifsen verbinden, die sich in ihren Eigenschaften gleich jenem mit letztbenanntem Stoffe, nur mit Berücksichtigung der Basis verhalten, demnach, da die Schwefelnatriumverbindungen für sich keine unmittelbare pharmaceutische Anwendung finden, nicht besonders, um Wiederholungen zu vermeiden, abgehandelt werden, sondern auf die gleichen Kaliumschwefelzusam-

mensetzungen verwiesen wird; das einfach Natriumsulfurid wird nämlich durch Zersetzung des Glaubersalzes, mittelst Kohle (S. 458) dargestellt, verwendet, um hieraus den Schwefelniederschlag abzuscheiden, dann auch zur Bereitung anderer Verbindungen wie zu jener des reinen, kohlensauern Natron u. dgl. benützt.

§. 604. Die übrigen Verbindungen der vorhergehend abgehandelten einfachen Stoffe mit Natrium haben nichts pharmaceutisch Merkwürdiges. — Unter den Zusammensetzungen der besprochenen Säuren mit Natron sind in besagter Hinsicht folgende merkwürdig:

a) Salpetersaures Natron, sonst auch cubischer, würfliger oder rhomboidalischer Salpeter genannt; derselbe kömmt in Peru, Ostindien, Spanien etc. in grofser Menge gebildet vor, und ist von *Duhamel* 1736 entdeckt worden. — Auf dem Wege der Kunst kann er durch unmittelbare Zusammensetzung, oder durch Zersetzung des kohlensauern Natron mit Salpetersäure, wie auch vermög doppelter Wahlverwandtschaft erhalten werden; er crystallisirt in ungefärbten, durchsichtigen, rhomboidalischen Crystallen, hat einen salzig kühlend bitterlichen Geschmack, wird an der Luft etwas feucht, braucht 2 Theile kaltes, und noch weniger heifses Wasser zur Lösung; in höherer Temperatur verhält er sich wie der Salpeter, verpufft auch mit brennbaren Körpern erhitzt, aber viel weniger als jener, durch Säuren und doppelte Wahlverwandtschaft kann selber gleichfalls zersetzt werden.

Seine medicinische Anwendung ist, obgleich es vor Kurzem erst anempfohlen wurde, sehr beschränkt.

§. 605. b) Chlornatron, Chloroxyd-Natron, natronhältige Bleichflüfsigkeit, *Labarraque*'sche Flüfsigkeit (*Chloretum natri*, *Chlorum natri*). Dieses kann in trockenem Zustande erhalten werden, wenn man dem an der Luft zerfallenen, ganz wenig befeuchteten kohlensauern Natron, auf ähnliche Weise, wie S. 909 beschrieben, Chlorgas zuleitet, jedoch nur sehr langsam, und ohne dafs eine Erwär-

mung des Salzes erfolgt, jedoch wird es meist in flüssigem Zustande verwendet, und auf nachstehende Weise bereitet: Nach *Labarraque* soll man das aus 66 Theilen Kochsalz auf die gewöhnliche Weise (S. 936) ausgeschiedene Chlor in eine Lösung von 288 Theilen crystallisirtem kohlensauern Natron, in der 4fachen Wassermenge gemacht, leiten, welches ohne Entwicklung der Kohlensäure, sohin unter Bildung von doppelt kohlensauerm Natron aufgenommen wird (wird mehr Chlor hineingeleitet, so bildet sich chlorig- und salzsaures Natron), oder flüssigen Chlorkalk durch aufgelöstes kohlensaures Natron zersetzen, und die Flüssigkeit vom gebildeten Niederschlag absondern. Diese Flüssigkeit, welche in neuern Zeiten zum inner- (Einathmen des Dampfes) und äuserlichen Gebrauche, dann zur Zerstörung der Miasmen gebraucht wird, soll 14 Theile der S. 399 beschriebenen Indigosolution entfärben. In Bezug deren Zusammensetzung gilt das, was bei Gelegenheit des Chlorkalkes gesagt wurde; sie besteht nämlich nach *Berzelius* aus chlorigsauerm (Chloroxyd-) und Chlornatrium, oder aus kohlensauerm Natron, das Chlor verschluckt hat, besitzt eine gelblichte Farbe, einen schwachen Chlorgeruch, entwickelt, der Luft ausgesetzt Chlor, reagirt auf das Curcumapapier Anfangs alkalisch, dann aber bleicht sie dasselbe, erhitzt entweicht nur sehr wenig Chlor, nach dem Abdampfen bekömmt man zuerst eine federartig crystallinische Masse, dann kohlensaures Natron; Säuren entwickeln daraus Chlor und Kohlensäure.

§. 606. c) Phosphorsaures Natron, auch Perlsalz (*Phosphas sodae*, *Soda phosphorata*, *Natrum phosphoricum*, *Alcali minerale phosphoratum*, *Sal mirabile perlatum*) genannt, wurde schon von den ältern Chemikern im Harne entdeckt, ohne aber dessen Zusammensetzung zu kennen, die erst durch *Scheele* und *Klaproth* ausgemittelt wurde; durch die Kunst wird es gewöhnlich mittelst Zerlegung des kohlensauern Natrons mit der aus den Knochen ausgeschiedenen Phosphorsäure, gewonnen, indem man nach Vorschrift der österreichi-

schen Pharmacopöe folgendermassen verfährt: Die aus 2 Pf. gepulverten, weifsgebrannten, auf die S. 426 besonders unter *a*), *b*), *c*) und *d*) beschriebene Weise erhaltene, bis zur Honigdicke abgedampfte saure Flüfsigkeit wird wieder mit gleichen Theilen destillirtem Wasser verdünnt, filtrirt, dann unter beständigem Umrühren so lange im Wasser aufgelöst kohlensaures Natron zugegeben, als zur Sättigung nothwendig ist, und noch etwas mehr, wornach man die Lauge neuerdings filtrirt, abdampft und zum Crystallisiren bringt, die erhaltenen Crystalle werden gelinde getrocknet, und in wohl zu verschliefsende Gefäfse aufbewahrt.

Hierbei ist noch zu bemerken:

a) Es ist Sorge zu tragen, dafs die Einwirkung der Schwefelsäure auf die gepulverten Knochen gehörig statt finde, damit die saure Flüfsigkeit keine freye Schwefelsäure enthalte.

b) Das Natronsalz soll möglichst frey von andern Salzen seyn, um ein reines Präparat zu erhalten.

c) Man erhitze die mit dem Natron angegebenermassen versetzte Flüfsigkeit bis zum Sieden, und lasse sie vor der Filtration noch einige Zeit stehen, damit sich der phosphor- und schwefelsaure Kalk gehörig absetzen könne, von welchem man dann erstere klar abgiefst, und den Rückstand auf ein Filtrum bringt.

d) Die Crystallisation muls an einem kühlen ruhigen Orte vorgenommen, und das Salz auf Fliefspapier gelegt, alsobald getrocknet werden. Crystallisirt aus einer beträchtlichen Menge Mutterlauge nichts mehr leicht heraus, so setzt man derselben eine verhältnifsmässig geringe Menge kohlensaures Natron zu, um das neutral gewordene Salz wieder schwach basisch zu machen.

e) Da die Crystalle leicht verwittern, so müssen selbe in gut verwahrten Gefäfsen und an einem nicht zu warmen Orte aufbewahrt werden.

§. 607. Die Bildung dieses Präparates ergibt sich aus dem S. 443 Gesagten; kömmt nämlich zu der Auflösung des sauern, phosphorsauern Kalkes ein kohlensaures Salz, so geht ein verhältnifsmässiger Antheil der Phosphorsäure an die Basis des letztern, hier also Natron unter Ausscheidung der Kohlensäure über, während basisch phosphorsaurer Kalk gefällt wird; eine Eigenthümlich-

keit des in Rede stehenden Salzes ist die, dafs es beim Abdampfen immer etwas freyes Natron in die Crystallform aufnimmt; ist die Auflösung desselben ganz neutral, so entzieht das crystallisirende Salz dem noch aufgelöst bleibenden Antheil dieses Natron, demnach letzterer in den säuerlichen Zustand übergeht und später in Schuppen anschiefst, woraus sich die Nothwendigkeit ergibt, dafs die Lauge etwas Ueberschufs an Natron besitzt; jedoch wird das crystallisirende Salz dadurch nicht in basischen Zustand versetzt, da der Weingeist das freye Natronhydrat leicht auszieht; da das Salz 61,72 Procent Wasser während der Crystallisation aufnimmt, so mufs die Abdampfung vorsichtig vorgenommen werden.

§. 608. Das phosphorsaure Natron crystallisirt in ungefärbten, durchsichtigen, geschobenen, vierseitigen, zugespitzten Säulen, die geruchlos sind, aber einen fast rein salzigen Geschmack besitzen; an warmer Atmosphäre verwittert es, braucht 4 Theile kaltes und 2 Theile heifses Wasser zur Auflösung, erhitzt zerfliefst es in seinem Crystallwasser, verliert solches, und schmilzt dann zu einem farbenlosen Glase, welches nun pyrophosphorsaures Natron (S. 445) ist, bei neuerlichem Auflösen und Abdampfen nur 40,72 Procent Crystallwasser aufnimmt, luftbeständig ist, und die Silbersolution weifs fällt.

Fehlerhaft ist dieses Salz, wenn es gefärbt erscheint, in der angegebenen Menge Wasser nicht vollständig auflöslich ist, stark alkalisch schmeckt und reagirt, mit Säuren aufbrauset, wo es dann viel freyes kohlensaures Natron enthielte; der durch salpetersauern Baryt und salpetersaures Silber entstandene Niederschlag mufs sich in reiner verdünnter Salpetersäure wieder auflösen, sonst wäre es mit schwefel- und salzsauerm Natron verunreiniget, deren Gehalt nur unbedeutend seyn soll; auch mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, soll es kein Gas entwickeln.

§. 609. Phosphorsaures Natron und phosphorsaures Ammoniak bilden ein Doppelsalz, das sich im Harne der Menschen und der fleischfressenden

Thiere findet, und deſswegen Urinsalz oder mikrokosmisches Salz (*Sal urinae fusibile*, *Sal microcosmicum*) genannt, und am besten erhalten wird, wenn man 6 Theile phosphorsaures Natron und 1 Theil Salmiak in heiſsem Wasser auflöst, und die Flüſsigkeit dem Erkalten überläſst, wornach sich besagtes Doppelsalz absetzt, Kochsalz aber aufgelöst bleibt. Es bildet im crystallisirten Zustande ungefärbte, durchsichtige Tafeln oder Säulen, die einen salzig-stechenden Geschmack besitzen, an der Luft unter Verlust des Crystallwassers und etwas Ammoniak verwittern, in der Hitze für sich und mit andern Körpern unter Ausstossung des Ammoniaks zu einer Glasperle schmelzen. Als Arzneymittel wird es nicht, wohl aber als Schmelzmittel bei Löthrohrversuchen gebraucht.

§. 610. d) Schwefelsaures Natron, auch Glaubersalz, *Glaubers* Wundersalz. (*Sulfas sodae*, *Natrium sulfuricum*, *Soda vitriolata*, *Sal mirabile Glauberi*) genannt, weil *Glauber* im Jahre 1658 dasselbe aus dem Rückstande der Salzsäurebereitung (S. 408) darstellte und beschrieb. In der Natur kömmt es, wie im 1. Bande S. 220 beschrieben, ziemlich häufig, und zwar ausgewittert und in mehreren Wässern aufgelöst vor, wie es auch im Pflanzen- und Thierreiche anzutreffen und sonach in der Asche verbrannter Vegetabilien etc. enthalten ist. Glaubersalz wird, wie am obbenannten Orte angegeben, auch als Nebenproduct aus dem sogenannten Pfannenstein der Salzsiedereyen, bei der Salmiak- und Salzsäurefabrication, beim Amalgamiren der Silbererze, so wie bei Zerlegung des Bittersalzes durch kohlensaures Natron, des Kochsalzes durch Eisenvitriol, Alaun oder Bittersalz erzeugt, demnach, besonders das natürlich vorkommende, aus den Mineralwässern gewonnene und bei der Salmiakfabrication erhaltene Glaubersalz auch einen Handelsartikel ausmacht, bei dessen Anschaffung sonach die im 1. Bande S. 221 und 222 angegebenen Puncte berücksichtiget werden müssen, damit selbes nämlich

nicht gefärbt sey, metallische, oder andere salzige Bestandtheile enthalte.

Das in den pharmaceutischen Laboratorien bei Gelegenheit der Salzsäure-Ausscheidung erhaltene schwefelsaure Natron kann, je nach der Reinheit der hierzu verwendeten Ingredienzien, dann der Menge des Vitriolöhles entweder unzersetztes Kochsalz oder freye Schwefelsäure enthalten; im letztern Falle mufs besagter Rückstand im kochenden Wasser aufgelöst, und so lange kohlensaurer Kalk zugesetzt werden, als noch ein Aufbrausen erfolgt, die Flüfsigkeit dann filtrirt, und Falls es keine andere Beimengung enthielte, alsogleich abgedampft und zum Crystallisiren gebracht, sonst auf nachfolgende Weise behandelt werden: Um die noch flüchtigen oder sonst zersetzbaren Stoffe zu entfernen, erhitzt man die aus der, in der Regel ohnehin zersprungenen Retorte herausgenommene Salzmasse in einem reinen Tiegel so lange, als irgend noch etwas Gasförmiges ausgeschieden wird, worauf dieselbe nach dem Ueberkühlen in kochend heifses Wasser eingetragen und darin aufgelöst, die noch heifse Auflösung filtrirt, und in einer steingutenen Abdampfschale eingedunstet wird, so, dafs wegen Entweichung des Wassers das Glaubersalz gezwungen werde, ohne denselben sich abzuscheiden, demnach dieses mit einem Löffel heraus genommen werden mufs; wenn im Verhältnifs des Salzes nur wenig Mutterlauge mehr vorhanden ist, so wird dieses beseitiget, das gesammelte Salz mit ganz wenig kaltem Wasser abgesüfst, in einer gröfsern Menge desselben mit Hülfe der Wärme aufgelöst, die Solution, wenn nöthig, filtrirt, abgedampft und an einem kalten Orte zum Crystallisiren gebracht, womit bis zum Erhalt alles Salzes fortgefahren, dieses dann getrocknet, und an einem etwas feuchten Orte aufbewahrt wird. Das käufliche, sonst ziemlich reine Glaubersalz wird durch Umcrystallisiren vollends gereiniget, und dann, wie oben angegeben, vorräthig gehalten. Das bei der Magnesia-Bereitung (S. 873)

erhaltene Glaubersalz mufs, wenn es kohlensaures Natron enthält, mittelst Schwefelsäure gehörig neutralisirt, und Falls unzersetztes Bittersalz vorhanden wäre, kochend mit kohlensauerm Natron zersetzt, und dann wie angegeben, verfahren werden.

§. 611. Das schwefelsaure Natron bildet mit Crystallwasser ungefärbte, sechsseitige, etwas zusammengedrückte, der Länge nach gestreifte und zugespitzte Prismen, die einen salzig-bittern zugleich kühlenden Geschmack besitzen; an der Luft verwittert es um so schneller, je trockener und wärmer dieselbe ist, wornach es ein weifses Pulver darstellt, das wasserfreyes schwefelsaures Natron ist; es braucht bei 3 Theile kaltes und weniger als gleiche Theile heifses Wasser zur Auflösung, in höherer Temperatur zerfliefst es in seinem Crystallwasser, welches es, weiter erhitzt, verliert, dann austrocknet, und erst in der Glühhitze, ohne eine Veränderung zu erleiden, schmilzt; zersetzt wird es durch Glühen mit Kohle, oder wenn man im glühenden Zustande Hydrogengas (S. 930) darüber leitet, ferner durch reines (S. 924) und kohlensaures Kali, durch Baryt (S. 924) und andere Salze vermög doppelter Wahlverwandtschaft.

Verwerflich ist das Glaubersalz, wenn es gefärbt erscheint, sich im Wasser unvollständig auflöset, die Auflösung sauer reagirt, und in derselben kohlensaures Natron, erdige, und eisenblausaures Kali metallische Beimengungen anzeigen, wenn durch aufgelöstes schwefelsaures Silber Kochsalz, und mit Kalk gerieben, Ammoniak angezeigt wird.

Nebst dem crystallisirten wird auch das wasserfreye schwefelsaure Natron, verwittertes oder ausgetrocknetes Glaubersalz (*Sulfas sodae siccatus*, *Natrum sulfuricum siccum seu dilapsum*) vorräthig gehalten, welches gewonnen wird, wenn man das zerdrückte Salz auf weifses Papier, in einem Sieb ausgebreitet, an einem warmen und luftigen Orte so lange aussetzt, bis es ganz zu Pulver zerfallen ist, welches durch Absieben von dem noch unverwitterten Antheile getrennt, und an einem trockenen Orte aufbewahrt wird.

Da das Glaubersalz 55½ Procent Wasser enthält, die es durch

das Verwittern verliert, so ist hierauf Rücksicht zu nehmen, wenn das Zerfallene statt dem Crystallisirten verwendet wird.

Das schwefelsaure Natron nimmt noch ein Verhältnifs Schwefelsäure auf, und bildet dann das saure schwefelsaure Natron (*Bisulfas sodae*, *Natrum sulfuricum acidulum*), welches erhalten wird, wenn man einer Auflösung von 10 Theilen wasserleerem schwefelsauern Natron, 7 Theile Vitriolöhl nach und nach zusetzt, oder das Kochsalz mit dem doppelten Verhältnifs concentrirter Schwefelsäure einer Destillation unterwirft; die bewirkte Auflösung setzt nach dem Abdampfen kleine Prismen ab, die sauer schmecken, an der Luft unverändert bleiben, sich im Wasser leicht auflösen, und in der Hitze das zweyte Verhältnifs Schwefelsäure (S. 466) fahren lassen.

§. 612. e) Borsaures Natron. Die Verbindung der Bor-(Borax-) Säure mit Natron kömmt in der Natur schon gebildet vor, und zwar theils crystallisirt, theils ausgewittert, oder mit einer fettartigen Erde vermengt, und in einigen Wässern aufgelöst vor, wird in diesem rohen Zustande Tinkal, Borech oder Pounxa genannt, und entweder an den Ufern der Seen gesammelt, aus einem mergelartigen Boden gegraben, oder durch Abdampfen der Seen gewonnen. Dieser rohe Borax wird entweder in diesem Zustande, oder nach vorläufiger Reinigung in China in Handel gesetzt, und erst in Europa durch Waschen mit Kalkwasser, Auflösen in heifsem Wasser und Zusetzen von salzsauerm Kalk, kohlensauerm Natron etc. gereiniget, dann als venetianischer Borax (*Borax veneta*) in Handel gesetzt, wie auch durch Zusammensetzen der natürlichen Borsäure mit Natron gewonnen, wovon im ersten Bande S. 222 u. s. f., als pharmaceutische Waare nämlich die Rede war.

Der gereinigte Borax *), oder das borsaure Natron

*) Früher hielt man den Borax für ein basisches Salz, weil die Auflösung desselben auf Veilchensyrup reagirt, allein in Bezug seiner Zusammensetzung kann er dieses nicht seyn, demnach die ältere Nomenclatur, *Borax sodae alcalescens* etc. unrichtig ist.

mit Wasser (*Boras sodae, Natrum boracicum, Borax*) crystallisirt in ziemlich grofsen, ungefärbten, durchsichtigen Prismen, die dreyflächig schief zugespitzt sind, und 2 breitere Seitenflächen besitzen, deren Glanz, besonders auf dem Bruche glasartig, der Geschmack eigenthümlich salzig-süfslich alkalisch ist, an der Luft beschlägt er sich mit einem weifsen Pulver; er braucht 12 Theile kaltes und 2 Theile kochendes Wasser zur Auflösung, welche schwach alkalisch reagirt; in höherer Temperatur schmilzt der Borax, verliert sein Crystallwasser und verwandelt sich in eine weifse lockere Masse, die nun wasserleeres borsaures Natron ist, und gewöhnlich gebrannter Borax (*Borax usta*) genannt wird; noch weiter erhitzt, schmilzt derselbe zu einem ungefärbten durchsichtigen Glase (Boraxglas, *Borax vitrificata*), das an der Luft matt und undurchsichtig wird, und eine viel gröfsere Menge Wasser zur Auflösung braucht. Zersetzt wird er durch mehrere Säuren, die sich des Natrons bemächtigen und die Borsäure (S. 500) frey machen, dann durch andere Salze vermög doppelter Wahlverwandtschaft.

Die Reinheit dieses Artikels ergibt sich aus der ungefärbten Beschaffenheit, der vollständigen Auflöslichkeit im Wasser, dann dafs die Auflösung mit kohlensaurem Natron (1. Band S. 224) versetzt, keinen Niederschlag hervorbringt, und das trockene Salz mit Vitriolöhl übergossen, nichts Gasförmiges ausscheidet.

Wird die Auflösung des Boraxes mit Borsäure so lange versetzt, bis selbe anfängt, säuerlich zu reagiren, so erhält man saures borsaures Natron, das in tafelförmigen Crystallen anschiefst, einen salzig kühlenden Geschmack besitzt, im Wasser leichter löslich ist, und in der Hitze schmilzt, aber wegen Entweichung des Wassers immer etwas Borsäure verliert.

f) Kohlensaures Natron. Man unterscheidet gegenwärtig 3 Verbindungen der Kohlensäure mit dem Natron, nämlich einfach, anderthalbfach und doppelt kohlensaures Natron.

§. 613. Das einfach, oder neutrale kohlensaure, sonst auch basisch kohlensaure Natron,

Mineralalkali, mineralisches Laugensalz, oder blofs **Soda** (*Carbonas sodae*, *Subcarbonas sodae*, *Natrum (sub-) carbonicum*, *Alcali minerale aëratum*, *Sal sodae*) genannt, kömmt in mehreren Gegenden ausgewittert, wie auch in vielen Wässern, besonders vulkanischer Quellen aufgelöst vor; durch die Kunst wird es durch Verbrennen mehrerer in und an den Seen wachsender Pflanzen — wie im 1. B. S. 226 beschrieben, gewonnen, wo auch die Bestandtheile dieser so erhaltenen Soda angeführt sind; da aber solches sehr unrein, auch nicht überall darzustellen ist, so hat man sich bemüht, aus andern Natronsalzen Soda zu erzeugen, was fabriksmässig, wie gleichfalls 1. B. S. 228 u. s. f. umständlich beschrieben, meist aus dem Kochsalze durch Zersetzen mit Pottasche, oder nachdem es durch Schwefelsäure in Glaubersalz verwandelt wurde, durch Glühen mit Kohle und Kreide, Auslaugen etc. oder mittelst Zersetzung des Glaubersalzes durch holzessigsauern Kalk und Glühen der zur Trockenheit abgedampften Salzmasse, neuerliches Auflösen des Rückstandes und Crystallisiren, selten durch gegenseitige Einwirkung des Kochsalzes, Bleyglätte (oder Kalk), Wasser und Atmosphäre gewonnen wird.

Beim Einkaufe der Soda hat man vorzugsweise auf den Gehalt des wirklich vorhandenen kohlensauern Natrons Rücksicht zu nehmen, denn die noch vorhandenen andern Salze, als das schwefel- und salzsaure Natron *), haben einen viel mindern Werth, gehen auf mehrere, mittelst selben bereitete Präparate über, verunreinigen und machen sie sonach zu vielen Zwecken mehr oder weniger unanwendbar.

Zum pharmaceutischen Zwecke wird das käufliche kohlensaure Natron vorschriftsmässig dadurch gereini-

*) Enthält die rohe Soda Schwefelnatrium und schwefligsaures Natron, die bei der Prüfung einen gröfsern Gehalt an kohlensauerm Natron angeben würden, so mufs man solche mit etwas chlorigsauerm Kali glühen, um diese Beimengungen in schwefelsaure Salze zu verwandeln.

get, dafs man dasselbe in einer hinreichenden Menge kochendem destillirtem Wasser auflöset, die Auflösung filtrirt, und dem Erkalten überläfst, welche Crystalle man dann aufbewahrt.

Zu bemerken ist:

a) Da eine concentrirte Auflösung der Salze nur schwierig zu filtriren ist, so mufs die Soda in wenigstens 6 — 8 Theilen Wasser durch Kochen in einer eisernen Pfanne aufgelöst werden.

b) Enthält die Soda Schwefelnatrium etc., so kocht man die Auflösung zweckmässig mit etwas geschlämmter Kreide, damit diese Beimengungen wenigstens gröfstentheils zersetzt werden.

c) Um die Absonderung der fremden Salze um so gewisser zu bewerkstelligen, verfährt man folgendermassen: Die bereits filtrirte und bis zur Salzhaut abgedampfte Auflösung setzt man längere Zeit hindurch einer Temperatur von + 16° R. aus, während welchem die fremden Salze herauscrystallisiren, das kohlensaure Natron aber noch aufgelöst bleibt; sondert sich auf diese Weise nichts mehr ab, so gieſst man die Lauge von dem abgesetzten Salze ab, und bringt sie an einen kühlen Ort, wo dann das in Rede stehende Salz anschiefst. Wiederholt man diese Arbeit, so kann das Salz noch reiner erhalten werden. Diese Methode gründet sich nämlich darauf, dafs kohlensaures Natron in heifsem Wasser ungleich mehr löslich ist, als die andern mit selbem gemengten Salze, welche sonach bei mässiger Temperatur eher herauscrystallisiren, als dieses, demnach auch in der Kälte kohlensaures Natron anschiefsen, während das vorhandene Kochsalz etc. noch aufgelöst bleiben wird; die auf besagte Weise zuletzt erhaltenen Crystalle können zu solchen Präparaten verwendet werden, wo die Gegenwart der andern Salze von keinem Einfluſs ist, wie zur Kermesbereitung etc.

d) Das Abdampfen und Crystallisiren geschieht am besten in steingutenen Gefäſsen, um jede anderweitige Verunreinigung zu vermeiden. Die gesammelten, auf Fliefspapier getrockneten Crystalle werden an verschlossenen kühlen Orten aufbewahrt.

In vielen Fällen entspricht es den Verhältnifsen des Apothekers, kohlensaures Natron aus anderweitigen Verbindungen darzustellen, wozu wohl nachfolgende Methode die vorzüglichere ist: Man verwandelt trockenes Glaubersalz, mit dem 4. Theil reinem Kohlenpulver (siehe auch S. 893) gemengt, durch Glü-

ben in Schwefelnatrium, löset dieses in 6 Theilen kochendem Wasser auf, zersetzt*) die Auflösung mit reinem, gewöhnlichen oder Holz-Essig, bis alle Gasentwicklung nachgelassen hat, dampft die Lauge ab, und glüht das erhaltene Salz mit Zusatz von etwas Kreide, wo dann aus der zurückgebliebenen Salzmasse durch Auslaugen, wenn anders gehörig verfahren worden, reines kohlensaures Natron erhalten wird. Die Methode, Glaubersalzsolution durch aufgelösten essigsauern Kalk zu zersetzen, um essigsaures Natron zu erhalten, das in der Flüfsigkeit bleibt, und durch Abdampfen und Glühen in kohlensauern Zustand versetzt wird, liefert ein minder reines Präparat, weil die gegenseitige Zersetzung nur bis zu einem bestimmten Puncte leicht erfolgt, dann sich Gyps in der Auflösung befindet etc.; die von *Hagen* angegebene Methode, 8 Theile Glaubersalz in der doppelten Quantität heifsem Wasser aufzulösen, demselben 4½ Theile kohlensaures Kali zuzusetzen, und dem Crystallisiren zu überlassen, wo das durch doppelte Wahlverwandtschaft entstandene schwefelsaure Kali zuerst, dann das kohlensaure Natron anschiefst, eben so 6 Theile Kochsalz und 7 Theile gereinigte Pottasche in wenig heifsem Wasser aufzulösen und an einem temperirten Orte — wo zuerst Digestivsalz sich abscheidet — dem Crystallisiren zu überlassen, ist wegen ihrer Kostspieligkeit, und weil sie nur mit besonderer Vorsicht ein entsprechendes reines Product liefert, nur beim Mangel einer befsern Soda zu empfehlen.

In den Fällen, wo es sich darum handelt, ein ganz reines kohlensaures Natron zu verwenden, mufs man das bereits auf vorbeschriebene Weise von den Beimengungen möglichst befreyte Sodasalz mit verdünnter Essigsäure neutralisiren, durch zugetropften, aufgelösten, essigsauern Baryt die schwefelsauern, durch essigsaures Silberoxyd die salzsauern Salze entfernen, die Lauge dann Abdampfen, Glühen u. s. w.

§. 613. Das gereinigte kohlensaure Natron (*Carbonas sodae crystallisatus*, *Natrum carbonicum purum crystallisatum*, *Soda depurata*) bildet mit Crystall-

*) Wobei aber nur sehr wenig Schwefelniederschlag, oder auch gar keiner erhalten wird, da wegen der hinreichenden Menge Kohlen, die Reduction des Salzes vollständiger erfolgen kann.

wasser *) verbunden ungefärbte, durchsichtige, glänzende, rhomboidalische oder 4 bis 6seitige, zugespitzte prismatische Crystalle, die einen salzig laugenhaften Geschmack besitzen, an der Luft — ohne aber das Wasser ganz zu verlieren — zu einem weifsen Pulver zerfallen, in 2 Theilen kaltem und weniger als gleichen Theilen heifsem Wasser auflöslich sind, welche Auflösung alkalisch reagirt; einer höhern Temperatur ausgesetzt schmelzen die Crystalle, verlieren ihr Wasser nach und nach, und gehen in eine weifse Salzmasse über, die stärker erhitzt, den Feuerflufs, aber keine weitere Veränderung erleidet; zersetzt wird es unter Austreibung der Kohlensäure durch die meisten Säuren, so wie auch durch Salze vermöge doppelter Wahlverwandtschaft.

Als fehlerhaft ist dieses Salz zum pharmaceutischen Zweeke anzusehen, wenn es gefärbt ist, sich im Wasser schwerer als angegeben auflöset, mit reiner verdünnter Salpetersäure neutralisirt, nebst der Kohlensäure Schwefelwasserstoff entwickelt, und wenn es in diesem Zustande mit salpetersauerm Baryt und salpetersauerm Silberoxyd einen etwas reichlichen Niederschlag hervorbringt, wo dann der Gehalt an salz- und schwefelsauern Salzen nicht unbedeutend ist.

§. 615. Um das getrocknete einfach kohlensaure Natron oder die zerfallene gereinigte Soda (*Carbonas sodae alcalinus siccatus*, *Natrum (sub) carbonicum siccatum*) zu erhalten, wird eine beliebige Menge des crystallisirten Salzes zu gröblichem Pulver zerdrückt, und wie beim Glaubersalz angegeben worden ist, einer Temperatur von beiläufig

*) Das kohlen- und schwefelsaure Natron haben nebst mehreren andern Salzen die Eigenschaft, nach Verschiedenheit der Concentration der Lauge, eine ungleiche Menge Wasser aufzunehmen, und dann Abweichungen in der Gestalt, Verhalten an der Luft und Löslichkeit zu zeigen, worauf in manchen Fällen Rücksicht zu nehmen ist (siehe hierüber *Poggendorff's* Annalen 6. B. S. 82 und 12. B. S. 138, dann *Fechner's* Repertorium der neuen Entdeckungen 1. B. S. 407).

+ 20° R. ausgesetzt, dann das erhaltene weifse Pulver aufbewahrt.

Dasselbe kömmt, aufser der feinen pulverigen Beschaffenheit, dem schärfern Geschmacke und der etwas schwerern Auflöslichkeit, mit obigem Salze überein. Da es beiläufig 62¾ pCt Crystallwasser verliert, so kommen 37¼ Theile des pulverigen Salzes 100 Theilen crystallisirten gleich, worauf ebenfalls bei mehreren Gelegenheiten Rücksicht genommen werden mufs.

§. 616. Als anderthalbfach kohlensaures Natron wird die an der Erdoberfläche in Ungarn, Aegypten, Amerika, in Ostindien auswitternde Soda (1. B. S. 225), obgleich sie nicht rein von andern Salzen ist, angesehen, und wurde früher von der einfachen Verbindung nicht unterschieden. Durch die Kunst wird diese Verbindung erhalten, wenn man die Auflösung des doppelt kohlensauern Salzes bis zum Sieden erhitzt, welches ¼ der Säure abgibt.

§. 617. Das doppelt kohlensaure Natron, sonst auch saures, oder neutrales, zweyfach oder vollkommen kohlensaures Natron, luftsaure Soda (*Bicarbonas sodae*, *Bicarbonas natricus*, *Carbonas sodae acidulus seu complatum*, *Natrum bicarbonicum*, *Natrum carbonicum acidulum sive neutralisatum vel perfecte saturatum*, *Soda aërata*) genannt, von *Rose* entdeckt und später näher untersucht, ist in neuer Zeit als Arzneymittel wichtig geworden, weswegen mehrseitig Vorschriften zu dessen Darstellung angegeben worden, die zum Theil in mehreren Dispensatorien übergegangen sind. Eine der gewöhnlichsten Darstellungsarten besteht darin, dafs man 1 Theil des crystallisirten, einfach kohlensauern Natrons in 2½ Theilen Wasser auflöset, die klare Auflösung in eine geräumige *Woulfe*'sche Flasche bringt, so, dafs diese nur bis auf den 8. oder 10 Theil mit selber angefüllt werde, mit dieser verbindet man eine andere verhältnifsmässig grofse Flasche mittelst einer etwas weiten ungleichschenkligen Röhre, so zwar, dafs der längere Schenkel bis nahe am Boden in die Natronsolution,

der kürzere aber nur wenig aufserhalb des Korkes in die 2. Flasche reicht, worin sich ungefähr $\frac{2}{3}$ oder auch gleiche Theile vom angewendeten Natronsalze geschlämmte Kreide befindet, die man mit der dreyfachen Menge Wasser zu einem Brey anmacht. In den 2. Tubus dieser Flasche kittet man einen *Velter*'schen Trichter, durch welchen — nachdem die 2. Mündung der 1. Flasche verstopft, die Fugen vermacht und der Apparat selbst an einen kühlen Ort gebracht worden, in kleinen Portionen *) (in Zwischenräumen von 5 bis 10 Minuten) stark verdünnte Schwefelsäure eingetragen und womit so lange fortgefahren wird, als noch ein Aufbrausen erfolgt, wornach man den *Velter*'schen Trichter herauszieht, den Brey mit einem Holzstäbchen schnell umrührt, die Mündung alsogleich wieder verstopft und Alles 24 Stunden ruhig stehen läfst, damit sich die Crystalle gehörig ablagern können, von welchen dann die übrige Lauge — welche durch freywilliges Verdunsten noch Salz, das aber nicht immer ganz gesättiget ist, absetzt — abgegossen, jene auf ein Filtrum gesammelt und getrocknet werden.

Da die aus der Kreide und Schwefelsäure entwickelte Kohlensäure nicht immer rein ist, so kann man selbe, wie S. 513 gesagt, von den anhängenden Theilen reinigen, oder auch die Kohlensäure aus gährenden Substanzen ausgeschieden, zweckgemäfs verwenden; nach *Duflos* soll man selbe aus einem Gemenge von 8 Theilen Zucker, 1 Theil Hefen und 2 Theilen Wasser an einem warmen Orte in Gährung gebracht, entwickeln.

Was die übrigen angegebenen Methoden, das Natronbicarbonat darzustellen, betrifft, weichen diese mehr oder weniger ab; ich erwähne vorzugsweise folgende:

a) Zerriebenes oder an der Luft zerfallenes einfach

*) Hat man kohlensaure Alkalien durch Essigsäure, oder kohlensauern Kalk durch dieselbe oder Salzsäure zu versetzen, so kann man auch die Säure in die 2. Flasche bringen und durch die 2. Mündung derselben das kohlensaure Salz in kleinen Portionen eintragen und jedesmal gut verstopfen.

kohlensaures Natron wird in ein weites Glas - auch anderes Gefäfs *) vertheilt, so, dafs es nicht hoch über einander geschichtet ist, und nachdem ein hölzerner Deckel oder Glastrichter aufgesetzt worden, durch welche das ungleichschenklige Rohr bis an das Salz reicht, die Kohlensäure wie gewöhnlich langsam hineingeleitet, womit so lange fortgefahren wird, bis eine Probe des Salzes mit Aetzsublimatsolution zusammengebracht, dieselbe nicht mehr gelb fällt, wornach es getrocknet und aufbewahrt wird.

b) Man bereitet sich eine Auflösung von 1 Theil kohlensauerm Natron in 2 Theilen destillirtem Wasser, bringt die Auflösung in eine grofse Flasche, die bereits mit kohlensauerm Gas angefüllt worden, schüttelt selbe, unter öfterm Oeffnen, stellt sie darauf verstopft bei Seite, leitet dann, wie angegeben, wieder Kohlensäure hinein, und fährt mit dem Schütteln und Stehenlassen fort, bis sich das doppelt kohlensaure Salz gehörig abgesetzt hat, das gesammelt, mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen, die Feuchtigkeit durch Pressen abgesondert, dann bei mittlerer Temperatur getrocknet wird, denn durch langsames Trocknen und die Gegenwart des Wassers bildet sich unter frey werdender Kohlensäure anderthalbfach kohlensaures Natron; diese Methode, womit die Vorschrift der preufsischen Pharmacopöe im Allgemeinen übereinkömmt, liefert ein undeutlich crystallinisches, vielmehr pulveriges, glanzloses Präparat, ist aber, da ohnehin dasselbe in Pulverform verwendet wird, sehr entsprechend, weil sie im Kleinen wie im Grofsen leicht ausführbar und mit wenigen Schwierigkeiten verbunden ist.

c) 3 Theile crystallisirtes einfach kohlensaures Natron werden in einer gläsernen Reibschale zerrieben, diesem 1 Theil trockenes kohlensaures Ammoniak zugesetzt und durch Reiben in genaue Berührung gebracht,

*) Im Grofsen könnte man es auch in einer kastenartigen Vorrichtung gleich dem Chlorkalk bereiten.

so, dafs ein gleichförmiger Brey daraus geworden ist, den man auf Fliefspapier ausgebreitet so lange stehen läfst, bis er ganz trocken geworden, und kein Geruch nach Ammoniak mehr zu bemerken ist, worauf man selben nochmals zerreibt und aufbewahrt. Um den hierbei frey werdenden Ammoniak zu benützen, hat *Duflos* folgendes Verfahren angegeben: 8 Theile crystallisirt kohlensaures Natron werden in einen geräumigen Kolben gebracht, dieser in ein Wasserbad gestellt, 12 Theile Wasser zugegeben und bis zur Auflösung des Salzes erhitzt; nun werden 2 Theile sublimirtes kohlensaures Ammoniak zugegeben, ein Helm aufgekittet und eine Vorlage angebracht, in welchem sich eine verhältnifsmässige Menge Essigsäure befindet, und nun noch einige Zeit vorsichtig erwärmt, dann aber dem Erkalten überlassen, wo sich ein grofser Theil des Bicarbonats ausgeschieden haben wird, der auf ein Filtrum gesammelt, dieses gelinde gepreſst — um die Feuchtigkeit zu entfernen — dann aber dem Trocknen überlassen wird; verändert die von dem abgeschiedenen Salze erhaltene Flüfsigkeit das Curcumapapier nicht ins Braune, so kann sie sehr vorsichtig abgedampft werden, um eine neue Menge des Präparates zu erhalten; sonst mufs ihr verhältnifsmässig zerriebenes kohlensaures Ammoniak zugegeben und sie dem freywilligen Verdunsten überlassen werden, wo wieder doppelt kohlensaures Natron gefällt wird, während die Mutterlauge auf gleiche Weise benützt werden kann. Um das Salz vom einfach kohlensauern Natron zu reinigen, wird es mit dem 4. Theile seines Gewichtes destillirtem Wasser kalt in Berührung gesetzt, dieses abgegossen, das Salz, wie schon oft erwähnt, durch Pressen vom Wasser befreyt, dann getrocknet etc.

§. 618. Das doppelt kohlensaure Natron bildet nach seiner verschiedenen Bereitungsart entweder kleine rhomboidalische 4seitige Tafeln, eine zusammenhängend crystallinische Kruste, oder eine weifse pulverige Salzmasse, die einen mild salzigen, nur sehr wenig lau-

genhaften Geschmack besitzt, an trockener Luft unverändert bleibt, aber bei Gegenwart von Wasser Kohlensäure fahren läfst, in 13 Theilen kaltem Wasser löslich ist, welche Auflösung — gehörig neutralisirt — das Curcumapapier nicht verändert; in heifsem Wasser aufgelöst, entweicht Kohlensäure und anderthalbfach kohlensaures Natron bleibt zurück; durch höhere Temperatur geht es aber in einfach kohlensaures Natron über.

Die Reinheit dieses Salzes ergibt sich aus der ungefärbten Beschaffenheit, dafs es an der Luft weder feucht wird, noch verwittert, dafs die Auflösung das Curcumapapier nicht verändert, die Aetzsublimatauflösung weifs fällt, und in der Bittersalzsolution keine Trübung verursacht; sonst darf es auch keine andern Salze enthalten, die, wie beim einfach kohlensauern Natron angegeben, zu ermitteln sind.

Das Natronbicarbonat wird in neuern Zeiten sehr häufig gebraucht, um mittelst selbem und der Weinsteinsäure einen erfrischenden moufsirenden Trank zu bereiten; die hierzu gehörigen Ingredienzien sind sonach unter der Benennung Brausepulver, Sodapowder von den Apothekern *Savory Moore et Comp.* in London, zuerst zum Verkauf gebracht worden; hierzu werden von jeder der obigen Substanzen 40 Gran zu Pulver gemacht, in Papierkapseln gebracht, und zwar das Bicarbonat in ein blaues, die Säure in ein weifses Papier, und 12 bis 20 dergleichen Doppelpulver in eine Schachtel gegeben; beim Gebrauche wird die Weinsteinsäure zuerst in einem Glas Wasser allein oder mit Zusatz von Zucker oder Himbeersyrup aufgelöst, dann das Sodasalz hinzugegeben, Alles schnell umgerührt, und während des Aufbrausens getrunken.

Unter dem Namen *Patent Sedlitzpowder* wird von obbenannten Apothekern ein anderes dergleichen Doppelpulver verkauft, von welchem das im weifsen Papier gleichfalls Weinsteinsäure, das andere aber nach Hr. *Batka* in Prag (*Buchners* Repertorium 34. B. S. 246) 40 Gr. Sodabicarbonat- und 2 Drachmen Saidschützer Bittersalzpulver — nach andern Angaben aber die oben angegebene Menge Soda- und 2 Drachmen Seignetsalz, oder (*Schindler* in *Geigers* Magazin für Pharmacie 33. Band S. 30) 100 Gran höchst fein gepulverter Weinstein und 67 Gran des an der Luft zerfallenen, einfach kohlensauern Natrons — die dann durch ihr

Zusammenkommen erst Bicarbonat und Seignetsalz bilden — enthält.

Die wässerige Auflösung des Natronbicarbonats wird gleichfalls medicinisch, und zwar unter den Namen alkalinisch mephytisches Wasser, säuerlich kohlensaure Soda-Lauge, Sodawasser (*Aqua mephitica alcalina*, *Liquor carbonatis lixivae aciduli*, *Aqua sodae acidula*, *Aqua alcalina*) verwendet, zu deren Darstellung die österr. Pharmacopöe von 1794 folgende Vorschrift gibt: 2 Drachmen gereinigte Soda werden in 1 Pf. destillirtem Wasser aufgelöst, und die Auflösung in dem *Woulfe*'schen Apparate gehörigerweise mit Kohlensäure so lange geschwängert, bis sie keine mehr aufnimmt, worauf man die Flüfsigkeit sogleich in wohlzuverschliefsende Flaschen aufbewahrt. Die Vorschriften anderer Pharmacopöen weichen blofs in der Quantität des zu nehmenden einfach kohlensauern Natrons ab; nach den meisten derselben kömmt auf 1 Pf. Wasser 96 Gran besagten Salzes.

2. *Kalium.*

§. 619. Das Kalium oder Potassium genannt, wurde 1807 von *Davy* aus dem Kali mittelst Einwirkung der *Volta*'schen Säule, wie bereits beim Natrium beschrieben, dargestellt. *Gay-Lussac* und *Thenard* haben darauf dasselbe auf pyrochemischem Wege abgeschieden, welches gegenwärtig die gewöhnliche Methode ist, diesen Stoff darzustellen, denn auf electrochemischem Wege können nur gröfsere Mengen desselben mit Hülfe des Quecksilbers erhalten werden, welche gebildete Legirung erst, wie auch bereits angegeben, durch Destillation getrennt werden mufs. Auf pyrochemischem Wege läfst sich dasselbe auf verschiedene Weise darstellen; allemal kömmt es jedoch darauf an, das Kali in der Hitze mit solchen Körpern in Berührung zu setzen, die demselben Oxygen entziehen; hierzu nimmt man einen an beiden Enden offenen Flintenlauf, biegt selben so, dafs die Enden zwey entgegengesetzt stumpfe Winkel bilden, überwindet den mittlern horizontalen Theil dicht mit Eisendraht, und überstreicht diesen dann dünn mit Thon, füllt den in-

nern Raum dieses Theils mit Eisenspänen, oder mit der kleinsten Art Schuhnägel an, befestiget nun diese Vorrichtung in einem Schmelzofen, so aber, dafs nur der mittlere horizontale Theil allein im Ofen ist, das schmälere Ende des Rohres aufserhalb desselben abwärts, das weitere aufwärts geneigt sich befindet; ersteres Ende kann man mit einem kupfernen, und am besten bauchigen Vorstofs verbinden, dessen Schnabel in ein mit Steinöhl versehenes Gefäfs getaucht wird, wie man auch in besagter Vertiefung Steinöhl vorschlagen kann. Nun wird der mittlere Theil des Rohres mit Hülfe eines Gebläses nach und nach zum Weifsglühen gebracht, darauf durch die obere Mündung trockenes geschmolzenes Kalihydrat in kleinen Portionen eingeschoben, selbe jedesmal aber durch einen passenden Thonstöpsel wieder geschlossen, womit man so lange fortfährt, als noch durch das andere Ende der Röhre eine Gasentwicklung statt findet, worauf man — alle Fugen wohl verwahrt — den Apparat überkühlen läfst, den Vorstofs vorsichtig abnimmt, und das in selbem befindliche Kalium schnell in Steinöhl bringt.

Bei dieser Operation wird das Kalihydrat durch das glühende Eisen zersetzt, indem sowohl das Oxygen des Kaliumoxydes als des Wassers an das Eisen tritt, mit selbem Eisenoxydul bildet, während das Kalium sammt dem Hydrogengas des zersetzten Wassers entweicht; allein alles Kali wird nicht zersetzt, sondern ein Theil des besagten Oxydes bleibt an das Eisenoxydul, wie es scheint, chemisch gebunden.

Bei einer gut geleiteten Operation bekömmt man nur ungefähr $\frac{1}{4}$ vom Gewichte des Hydrats an Kalium; jedoch ist das Gelingen derselben von vielen Umständen abhängig; eine Hauptsache ist es, das Kali nie eher mit dem Eisen in Berührung zu setzen, als bis letzteres heftig weifs glüht; so wie auch das Feuer während der Operation gleich stark unterhalten werden mufs, da sonst nicht nur weniger Educt erhalten, sondern auch der Flintenlauf verstopft wird, wornach die Gasentwicklung bei der obern Mündung des Flintenlaufes statt findet; bringt man zu viel Kaliby-

drat auf einmal mit dem glühenden Eisen in Berührung, so entwickelt sich Kalium in Dämpfen mit dem Hydrogengas, welches dann raucht, wornach es nöthig wird, den Vorstofs gut abzukühlen; öfters geschieht es auch, dafs sich das Eisen in Stahl oder Gufseisen verwandelt hat, dann schmilzt, durchlöchert wird, und alle Gasentwicklung aufhört. Ist das Rohr und die Eisenfeile rostig, so kann gleichfalls keine gegenseitige Einwirkung statt finden. Minder zweckmässig ist es, das Kalihydrat gleich in den obern Theil der Röhre zu bringen; diesen zuerst kalt zu erhalten, dann wenn der mittlere Theil glüht, durch einen angehängten, mitglühenden Kohlen versehenen Drahtkorb dasselbe zum Schmelzen zu bringen, weil man die Operation nicht in seiner Gewalt hat.

Die jetzt fabriksmässig ausgeführte, von *Döbereiner* zuerst angegebene, von *Brunner*, *Berzelius* und *Wöhler* verbesserte Methode, Kalium darzustellen, besteht darin, dafs man entweder 12 Theile ganz trockenes kohlensaures Kali mit 2 Theilen Kohlenpulver und etwas Oehl innig gemengt in einer aus Schmiedeeisen verfertigten Retorte — deren Hals stark abwärts geneigt ist, und durch einen eisernen Vorstofs mit einer zum Theil mit Steinöhl versehenen Vorlage in Verbindung steht, (oder verkohltem Weinstein *) mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes frisch ausgeglühten Kohlenpulver vermengt, in besagter oder auch feuerfesten steinguten Retorte, zweckmässig aber auch in den eisernen Flaschen, worin Quecksilber verschickt wird, die horizontal in einem, mit starkem Zug oder Gebläse versehenen Ofen gebracht, und deren Mündung mit einer kurzen, luftdicht eingefügten bauchigen Röhre versehen, und in das, — in einer 4eckigen aus stark verzinntem Eisenblech verfertigten Vorlage, mit einer im Deckel angebrachten zweyten kleinen Oeffnung zur Entweichung der Gasarten, — befindliche Steinöhl taucht) — einem nach und nach bis zum Weifsglühen verstärkten Feuer, wäh-

*) D. i. Weinstein, der in einem bedeckten Tiegel u. dgl. so lange erhitzt wurde, bis nichts mehr Gasförmiges entweicht und eine schwarze Masse zurückgeblieben ist.

rend kalt erhaltener Vorlage aussetzt, womit so lange fortgefahren wird, als noch etwas übergeht, wornach man die Operation unterbricht, die Vorlage abnimmt, und das in letzterer befindliche, so wie auch das in der Röhre condensirte Kalium — dessen Herausnahme schnell aber sehr vorsichtig geschehen mufs — sogleich, oder, Falls es unrein ist, nach vorgenommener Destillation mit Zusatz von Steinöhl aus einem gleichen Apparate unter Steinöhl aufbewahrt.

Wenn kohlensaures Kali, und so auch zerstörter Weinstein, mit Kohle einer heftigen Hitze ausgesetzt wird, so wird sowohl das Kali als auch die Kohlensäure selbst zersetzt, letztere, weil sie durch Aufnahme von Kohlenstoff in Kohlenoxydgas (S. 511) übergeht, was auch aus dem Oxygen des Kalis und dem entsprechenden Antheil Carbon erfolgt; dadurch wird zwar das Kalium frey, das durch die Hitze in Dampfform entweicht und sich in der Vorlage condensirt, jedoch bildet sich auch eine besondere grauschwarze sehr schmelzbare Masse, die sich in der Röhre anhäuft, die Operation stört, und die Menge des Eductes vermindert, demnach man auch, um weiter mit der Destillation fortfahren zu können, diese herausbohrt. Diese Masse von noch nicht genau ermittelter Zusammensetzung *) ist es, welche in Berührung der feuchten Luft in krokonsaures Kali (S. 510) und eine andere, noch nicht näher untersuchte Substanz übergeht; bringt man sie unmittelbar ins Wasser, so erfolgt mit Explosion eine Entzündung derselben mit vio-

*) Nach Prof. *Döbereinen* (siehe *Geigers* Magazin 29. B. S. 100) besteht diese pyrophorische Substanz aus Kohlenoxydgas und Kalium (oder Kaliumsuboxyd); beim Zusammentreffen mit Wasser wird unter partieller Zersetzung und Oxydirung des Kaliums (oder des Suboxydes) das Kohlenoxydgas nach Umständen veranlafst, durch Vertheilung des Sauerstoffes, wornach der eine Theil höher, der andere minder oxydirt wird, in Krokon-, Humus-, Oxal- und Kohlensäure zu übergehen, die verhältnifsmässig an das vorhandene Kali treten.

letter Flamme. Da die Kohle auch Hydrogen (S. 504), meist auch etwas Wasser enthält, so wird während der Operation auch dieses zersetzt, Kohlensäure oder Kohlenoxydgas gebildet, während auch Hydrogen entweicht, das etwas Kalium mit sich nimmt.

Das Kalium hat eine zinnweiße Farbe, einen starken Metallglanz, bei gewöhnlicher Temperatur die Consistenz eines Amalgams, ist demnach etwas knet- und schneidbar; bei einer Kälte unter 0 Reaum. wird es spröde und zeigt ein crystallinisches Gefüge; sonst besitzt dieses Metall ein spec. Gew. 0,865, zieht an der Luft sehr schnell Oxygen an, wie es auch andern Körpern, besonders dem Wasser begierig Oxygen entzieht, um sich in Kaliumoxyd zu verwandeln, was unter Feuererscheinung und sohin unter Verbrennung des frey gewordenen Hydrogengases erfolgt, während welchem sich das noch unveränderte Kalium mit grofser Schnelligkeit auf dem Wasser herumdreht und wobei nicht selten eine Explosion und Spritzen erfolgt; es ist ferner ein guter Wärme- und Electricitätsleiter, schmilzt bei + 46° R., läfst sich aber erst bei einer der Rothglühhitze nahen Temperatur in Gestalt grüner Dämpfe verflüchtigen; mit den meisten einfachen Stoffen geht es in Verbindung.

Das Kalium hat man in einigen Fällen zum Ausbrennen der Wunden gebraucht; sonst wird es in analytischer Hinsicht, dann um andere Stoffe zu zersetzen gebraucht.

§. 620. Kalium und Sauerstoff. Man unterscheidet drey Verbindungen beider Stoffe, als:

a) Kaliumsuboxyd oder Kaliumoxydul. Selbes bildet sich durch langsame Oxydation des Kaliums, wenn z. B. in das Steinöhl, worin besagter Körper aufbewahrt wird, Luft treten kann; auch bildet es sich, wenn Kalium mit Kaliumoxyd erhitzt wird. Es ist bläulichtgrau, spröde, sehr ätzend, wird an der Luft und im Wasser höher oxydirt, und in der Hitze geschmolzen.

b) Kaliumoxyd auch Kali genannt. Dieses kömmt in der Natur, und zwar als Bestandtheil mehrerer Mineralien, wie des Feldspaths, Glimmers, Leucit's u. a. m. vor, wie selbes auch in der Asche verbrannter organischer Körper, obgleich nicht rein, sondern in weiterer Verbindung zu finden ist. Durch die Kunst wird selbes erhalten, wenn man Kalium in einer angemessenen Menge Sauerstoffgas verbrennen läfst, oder es mit einem Mischungsgewichte Wasser in Berührung setzt, oder wenn selbes mit Kalihydrat erhitzt wird. Es bildet eine weifsgraue spröde Masse, die einen muschligen Bruch besitzt, an der Luft Wasser und dann Kohlensäure anzieht, sich im Wasser unter Erhöhung der Temperatur auflöst, in der Rothglühhitze schmilzt, und sich bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt; mit binären Stoffen, besonders mit Säuren geht dieses Oxyd in Verbindung.

c) Kaliumhyperoxyd bildet sich bei raschem Verbrennen des Kaliums in hinlänglicher Menge Sauerstoffgas, oder wenn Kalihydrat wie auch Salpeter anhaltend in offenen Gefäfsen geglüht wird. Es erscheint als grünlicht-gelber oder orangefarbiger fester Körper, der an der Luft Feuchtigkeit anzieht und Sauerstoff fahren läfst, schwer schmilzt, und durch die meisten brennbaren Substanzen, an die er nämlich Sauerstoff abgibt, zersetzt wird.

§. 621. Alle drey beschriebenen Oxydationsstufen haben keinen unmittelbaren pharmaceutischen Zweck, wohl aber die Verbindung des Kaliumoxydes mit einem Verhältnifse Wasser, die den Namen reines oder Aetzkali, Kalihydrat, Kaliumoxydhydrat, Aetzstein (*Lixiva pura*, *Kali purum seu causticum*, *Lapis causticus*, *Alcali causticum*, *Causticum alcalinum*, *Cauterium potentiale*, *Hydras kalicum seu potassae*, *Hydras kalicus*, *Kali hydratum siccum seu fusum*) führt, zuerst von *Sutorius* dargestellt wurde, obwohl es schon früher dem *Albert v. Bollstädt*, noch früher aber die Aetzkalilauge bekannt war; durch *Black*,

Lovitz u. A. wurde dessen Bereitung sehr verbessert. Nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe ist dieses Präparat folgendermassen zu bereiten: 1 Pf. einfach kohlensaures Kali wird in einem eisernen Gefäfse mit 10 Theilen Wasser übergossen, bis zum Kochen erhitzt, und nun 1 Pf. gepulverter lebendiger Kalk eingetragen, worauf man Alles noch eine Stunde oder so lange kocht, bis eine Probe der früher filtrirten Flüssigkeit mit Kalkwasser versetzt, nicht mehr getrübt wird, worauf man das Ganze, nämlich den Kalk und die Flüssigkeit in eine zuvor warm gemachte Flasche füllt, und gut verstopft dem Absetzen überläfst; das hierdurch klar gewordene Fluidum wird mittelst eines Hebers abgegossen und in einem eisernen oder silbernen Gefäfse so weit abgeraucht, bis es ruhig wie Oehl fliefst, dann in diesem Zustande in die dazu gehörigen Formen oder auf eine kalte Platte ausgegossen. Die erhärtete aber noch warme Masse wird dann in gläsernen gut vermachten Gefäfsen aufbewahrt.

Zu bemerken ist:

a) Um ein reines Product zu liefern, wird erfordert, dafs man gehörig gereinigtes Kali, und so auch den Kalk von entsprechender Beschaffenheit nehme; letzterer wird am zweckmässigsten im Hydratzustande angewendet, denn das Pulvern desselben ist an und für sich lästig, dann bringt der lebendige Kalk, in die Flüssigkeit eingetragen, ein heftiges Aufwallen hervor, auch mufs man denselben nur in kleinen Portionen eintragen, sonst bildet er mit dem Wasser zuerst eine dickliche Masse, die sich schwer absondert, während die geringere Menge Kalk sogleich die Zersetzung bewirkt, und sich dann absondert. Es ist, wie es sich aus der Erklärung ergibt, befser, die Menge des Wassers zu vermehren, auch den Abgang durch neu hinzugegebenes zu ersetzen, was auch das fernere Auslaugen erleichtert.

b) Zum Absetzen der Lauge wählt man eine Flasche mit dünnem Boden und weitem Hals, die man früher in Wasser gebracht, bis zum Sieden des letztern erhitzte, dann auf Stroh etc. gestellt, und nun in dieselbe die zuvor mit etwas kaltem destillirten Wasser versetzte Lauge mittelst eines saubern eisernen Löffels und durch einen Porzellän- oder Glastrichter — letzterer

ohne Henkel — einschöpft, während welchem man zur Vorsicht die Flasche einigemale umschwenkt. Ist die Flasche mit der Lauge nicht voll geworden, so wird der Abgang mit destillirtem Wasser ersetzt.

c) Die Schliefsung der Flasche nimmt man am besten dergestalt vor, dafs man die Mündung derselben zuerst mit mehrfachem Papier, dann mit Blase umgibt, und Alles mit Bindfaden befestiget, denn durch einen Korkstöpsel wird die Lauge leicht gefärbt, und ein Glasstöpsel geht nach dem Erhalten der Lauge schwer heraus.

d) Das Abziehen der Lauge nimmt man entweder mittelst des sogenannten Giftsaughebers (S. 261), oder auch mit dem einfachen hydrostatischen Heber vor, den man in einen durchlöcherten Korkstöpsel steckt, und nebst diesem noch eine kurze, etwas weite Glasröhre befestiget; der kürzere Schenkel des Hebers wird, nachdem der Stöpsel auf die Mündung der Flasche gebracht worden, so weit hinabgedrückt, als es ohne Berührung des Bodensatzes möglich ist, die Röhre aber nur so viel, dafs sie kaum in die Flüfsigkeit reicht, durch welche nun so lange geblasen wird, bis letztere gezwungen ist, in jene des Hebers aufzusteigen und abzufliefsen, was dann so lange statt findet, als besagter Schenkel in der Flüfsigkeit eingetaucht ist. Auf den rückständigen Kalk giefst man wieder verhältnifsmässig viel heifses destillirtes Wasser, schüttelt Alles gut um, läfst die Flüfsigkeit neuerdings klären, und zieht sie wie vor ab, was man noch 1 bis 2 mal wiederholen, und gleichfalls auf Aetzkali, zweckmässiger aber zur Darstellung anderer Präparate, z. B. des Goldschwefels etc. verwenden kann.

e) Das Abdampfen der Lauge mufs rasch geschehen, damit sich fortwährend Wasserdämpfe über derselben befinden, und solche sonach keine Gelegenheit hat, aus der Atmosphäre Kohlensäure anzuziehen; jedoch hat dieses wieder seinen besondern Nachtheil, weil durch die Wasserdämpfe, besonders gegen Ende Kalihydrat mitgerissen wird, wie man dieses durch das an den Rand des Abdampfgefäfses sich absetzende weifse Pulver, und durch die stechende Empfindung in der Nase und an den Händen etc. wahrnimmt.

f) Hat sich während dem Abdampfen etwas Pulveriges, das entweder kohlensaurer Kalk, eingefallener Staub von der Asche oder Kohle u. s. w. ist, abgesetzt, so mufs man die Lauge hiervon reinigen, was dadurch geschieht, dafs man, wenn sie so

weit eingedickt ist, dafs ein Tropfen auf ein kaltes Blech gebracht, alsogleich erstarrt, das Gefäfs vom Feuer entfernt, und bedeckt einige Secunden lang ruhig stehen läfst, darauf mit Vorsicht, damit nämlich die fremdartigen Theile zurückbleiben, den Inhalt in ein anderes kleineres Gefäfs, am besten in eine silberne oder recht blanke eiserne Pfanne giefst, und selben darin weiter bis zu dem angegebenen Puncte abdampft.

g) Der so dargestellte Aetzstein ist wohl zum chyrurgischen und zu pharmaceutischen, aber nicht zu chemischem Zwecke geeignet; um sich sonach zu letzterer Art Arbeiten ein reineres, d. i. von den verhandenen Salzen gröfstentheils befreytes Präparat darzustellen, verfährt man folgendermassen: Die Lauge wird, nachdem sie so weit abgedampft worden, dafs ein Tropfen auf kaltes Blech gebracht, erstarrt — indem das Gefäfs vom Feuer genommen und überkühlt ist — unter beständigem Umrühren mit 2 Theilen Alkohol versetzt, und darauf in ein erwärmtes hohes, aber enges Glasgefäfs gebracht, dieses wie oben beschrieben, wohl verwahrt einige Tage stehen gelassen, während welchem sich drey Schichten ablagern, nämlich ein rothbraunes Fluidum, welches aus dem in Alkohol gelösten Kalihydrat besteht, unter welchem sich eine ungefärbte Schichte befindet, die aus dem kohlensauern Kali und andern leicht löslichen Salzen mit Wasser verbunden besteht; endlich aus dem am Boden befindlichen erdigen und andern schwer löslichen Beimengungen; erstere wird nun mittelst eines Hebers beschriebenerweise abgezogen, mit gleichviel destillirtem Wasser vermischt, der Alkohol aus einer Retorte abdestillirt, die rückbleibende Flüfsigkeit aber in ein silbernes oder reines eisernes Gefäfs überleert, worin sie schnell abgedampft, geschmelzen und ausgegossen wird. Nach Dr. *Wagners* Vorschlag soll man, Falls die Operation in einer eisernen Pfanne vorgenommen wird, der schmelzenden Masse $\frac{1}{105}$ des angewendeten kohlensauern Kali reinen Salpeter zusetzen, welcher den Zweck hat, die während der Operation entstandene Verbindung von Eisenoxydul und Kali zu zersetzen, ersteres höher zu oxydiren und dann abzuscheiden.

h) Die Formen zum Eingiefsen des Höllensteines (S. 262) dürfen nur ganz wenig mit Oehl, oder besser mit Mandeln ausgestrichen werden, weil sonst der Höllenstein mit einer schmierigen Masse der gebildeten Kaliseife überzogen wird.

i) Die Flaschen, worin man den Aetzstein aufbewahrt, müssen vor dem Einfüllen desselben erwärmt werden, um alle Feuchtig-

keit etc., auszutreiben, dann mit Stöpsel, Blase etc. verwacht werden.

§. 622. Erklärung. Kömmt kohlensaures Kali mit Kalk und Wasser zusammen, so tritt ersteres seine Kohlensäure an den Kalk ab, der sonach (S. 919) in den kohlensauern Zustand versetzt wird und als unlöslich zu Boden fällt, während das Kali im Wasser aufgelöst bleibt, das dann durch Kochen sein Auflösungsmittel verliert und nur mit einem Antheil Wasser in Hydratzustand übergeht; aller Kalk wird jedoch nicht in besagten Zustand versetzt, weil man von selbem mehr nimmt, als eigentlich zur Zersetzung dieses benannten Salzes nothwendig ist, theils um die Zerlegung schneller und vollständiger zu bewirken, theils damit, wenn derselbe nicht gehörig rein, kein Mangel an selbem vorhanden wäre; der in geringer Menge von der Flüfsigkeit aufgenommene Kalk scheidet sich im Verlaufe des Abdampfens ab, oder man kann dieses durch zugetropftes kohlensaures Kali vornehmen. Die dem Kalke beigemengte Thonerde und die Kieselsäure gehen, wenn hinlänglich Wasser vorhanden ist, nicht an das Kali über, sondern bleiben sammt dem Kalke im Bodensatze, demnach auch dann, weil das besagte Salz vollständiger zersetzt wird, genug Wasser vorhanden seyn mufs; denn nach den Versuchen von *Liebig* (*Geigers* und *Liebigs* Magazin 35. B. S. 17), die ich wiederholt habe, wird nur eine wenigstens 10fache Quantität Wasser gegen 1 Theil Salz, letzteres leicht und vollständig zersetzt, in welchem Falle dann auch die Zersetzung des kohlensauern Kalis ohne alle Wärme erfolgt, wornach man dann nur das kohlensaure Kali in 16 Theilen Wasser aufzulösen, und auf das in einer Flasche bereits befindliche Kalkhydrat zu giefsen braucht, Alles wohl umschüttelt, einige Zeit absetzen läfst, und dieses öfters wiederholt (oder in Digestion stellt), bis besagte Zersetzung erfolgt ist. — Die übrigen Pharmacopöen kommen mit der oben angegebenen Vorschrift in der Hauptsache überein, weichen aber in der Menge der zu nehmenden In-

gredienzien, der Dauer des Kochens, der Absonderung der Lauge*), und der weitern Behandlung ab, jedoch wird das Product bei gehörigem Verfahren immer Kaliumoxydhydrat **) mit mehr oder weniger andern Salzen gemengt seyn, je nachdem nur gereinigte Pottasche oder Weinsteinsalz hierzu genommen, oder sonst das

*) Die Lauge durch Filtriren vom kohlensauern und dem überschüssigen Kalke zu trennen, ist mit mehreren Schwierigkeiten verbunden, denn das Druckpapier reifst gerne, die anhängenden thierischen Theile werden von der Flüssigkeit aufgelöst, und die Lauge hat Gelegenheit, während des langsamen Durchgehens und Verweilens in dem Gefäfse etc. Kohlensäure anzuziehen; collirt man sie durch Leinwand, so geht zwar die Lauge Anfangs gut durch, allein der Kalk legt sich bald an die Leinwand so fest an, dafs das Fluidum dann nur tropfenweise durchgeht; nimmt man minder dichte Leinwand, so gehen zu viel Kalktheile durch, die eine neuerliche Absonderung nöthig machen; auch hier nimmt die Lauge vom Tenakel etc. die färbenden Theile auf, und zieht Kohlensäure an. Die Lauge durch blofses Abgiefsen vom Bodensatze zu trennen, geht bei aller Behutsamkeit nur bis zu einem bestimmten Puncte an, wo sich nämlich der Kalk an der geneigten Lage des Gefäfses zu senken anfängt, um die tiefern Stellen desselben einzunehmen; um weiters die Lauge klar abgiefsen zu können, mufs man solches wieder längere Zeit stehen lassen, was aber auf das Präparat einen ungünstigen Einfluss nimmt, da es Gelegenheit hat, Kohlensäure anzuziehen. Eiserne Gefäfse eignen sich zum Concentriren der Lauge wohl, aber das letzte Abdampfen und Schmelzen geschieht am besten in einem silbernen Gefäfse, wo man dann ganz weifsen Aetzstein bekömmt; nur darf man nicht zu lange schmelzen (S. 953 c), aber auch dieses nicht zu früh unterbrechen, sonst hat er nicht die gehörig feste Beschaffenheit. Hat man kein solches, so mufs die eiserne Pfanne etc. recht rein und daher ganz blank gescheuert seyn.

**) Nur unterscheiden Mehrere derselben trockenes Aetzkali (*Kali causticum siccum*) vom Aetzstein, unter welch ersterer Benennung man die erstarrte Masse versteht, die man vor dem eigentlichen Schmelzen desselben, wie S. 956 unter f) beschrieben, erhält.

Kali Gelegenheit hatte, Substanzen aufzunehmen; demnach selbst das durch Alkohol gereinigte Kalihydrat nicht ganz rein ist, denn ersterer nimmt immer etwas vom vorhandenen salzsauern Kali auf; dann hat der Alkohol selbst, wie sich dieses durch die dunkle Farbe der Auflösung zu erkennen gibt, eine partielle Zersetzung erlitten, demnach aus dessen veränderten Bestandtheilen sich gegen Ende der Operation eine kohlige Substanz absondert, die durch Schmelzen zerstört, und sonach Kohlensäure gebildet wird, die an das Kali tritt.

Man hat noch einige andere Methoden, Aetzkali zu bereiten, die mehr oder weniger in der pharmaceutischen Praxis anwendbar sind, und zwar:

a) 1 Theil trockenes kohlensaures Kali wird mit ½ gepulvertem Kalk vermengt, und in einem eisernen Tiegel bis zum ruhigen Fliefse erhitzt, die geschmolzene Masse dann ausgegossen, zerschlagen und entweder mit Wasser oder Weingeist in Berührung gesetzt, welch letzteres insbesondere das auf vorbeschriebene Weise frey gewordene Kali aufnimmt, den gebildeten kohlensauern Kalk und das unzersetzt kohlensaure Kali ungelöst zurückläfst, mit welcher Auflösung auf die vorbesagte Weise verfahren wird.

b) Man vermengt gehörig gereinigten Salpeter mit der Hälfte seines Gewichtes Eisenfeile, trägt dieses Gemenge nach und nach in einen glühenden eisernen Tiegel ein, laugt die verpuffte Masse, welche aus Eisenoxyd und Kali (S. 773) besteht, mit wenig Wasser aus, dampft die Lauge ab u. s. w.

c) Man bringt neutrales weinsteinsaures Kali mit 10 — 12 Theilen Wasser zum kochen, setzt nach und nach 3 Theile Kalkhydrat hinzu, kocht es nun noch eine Stunde oder so lange, bis eine Probe der Lauge mit Kleesäure keinen Niederschlag mehr gibt, worauf man dieselbe absondert, den Rückstand, welcher weinsteinsaurer Kalk mit überschüssigem Kalk ist, auf ein

Filtrum sammelt, ihn gehörig auswäscht, und die Flüssigkeit wie erwähnt, benützt.

§. 623. Das Kaliumoxydhydrat bildet eine weifse oder auch graulicht-weifse, ziemlich harte, feste und spröde Masse, die ein bemerkbares strahliges Gefüge, und einen erdigen Bruch, keinen Geruch, aber einen höchst ätzenden Geschmack besitzt, und auf die meisten thierischen Stoffe zerstörend einwirkt, an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht, zerfliefst und nun aus selber auch Kohlensäure annimmt; im Wasser und Alkohol ist es sehr leicht und zwar unter Erhöhung der Temperatur löslich; die concentrirte wässerige Solution setzt in der Kälte 4seitige Prismen oder Tafeln ab, die an der Luft schnell feucht werden, mit Eis gemengt Kälte erregen, und im Wasser noch leichter löslich sind. In der Hitze schmilzt das Hydrat leicht, und läfst das Wasser nur durch anhaltendes Glühen unter Luftzutritt (S. 953 c) fahren, oder wenn das Oxyd mit einem andern Körper in Verbindung geht, z. B. mit Kieselsäure, andern Oxyden etc., demnach das Aetzkali auch ein Lösungsmittel verschiedener Substanzen auf trockenem Wege ist; nur bei sehr starker Glühhitze verflüchtiget es sich in weifsen, scharf riechenden Dämpfen; durch mehrere Stoffe gehen dessen Bestandtheile auf nassem und trockenem Wege Verbindungen ein, demnach es auch nicht in irdenen, zinnernen oder kupfernen Gefäfsen behandelt werden darf, wie denn auch die concentrirte Auflösung desselben das Glas angreift.

Die Reinheit dieses Präparates ergibt sich aus der weifsen, und nur wenig ins Graue übergehende Farbe, dafs es sich im Wasser und Weingeist vollkommen — ohne rothgelbe Flocken von Eisenoxydhydrat abzuscheiden — auflöset, die Auflösung klar ist, mit Säuren nicht aufbraust und mit Kalkwasser nicht getrübt wird, sich mit reiner Salpetersäure neutralisiren läfst, ohne Kieselsäurehydrat abzusondern, und diese Auflösung nun mit salpetersauerm Baryt und salpetersauerm Silber, wie auch mit Ammoniak keinen Niederschlag gibt, welch letzterer Thon-

erde, praeter zwey salzige Beimengungen anzeigen werden. Eine geringe Quantität dieser Beimengungen hat indessen auf die gewöhnlichen pharmaceutischen Anwendungen keinen bedeutenden Einfluss, nur dürfen selbe nicht in grosser Menge vorhanden, und sonach der Aetzstein nicht ganz röthlicht-gelb, schmierig seyn, im Wasser aufgelöst nicht Flocken u. dgl. zurücklassen, und die Auflösung nicht stark mit Säuren aufbrausen u. s. w. — Im Handel kömmt Aetzkali von weisser Farbe und sonst gehörig äusserer Beschaffenheit vor, das von den Fabrikanten durch Erhitzen des Salpeters erhalten, aber gewöhnlich nicht bis zur vollständigen Zersetzung des letztern fortgesetzt wird, demnach eine dergleichen Waare in der Regel Salpetergas oder auch salpetrige Säure enthält, und daher mit Vitriolöhl erhitzt, rothe Dämpfe ausstösst.

§. 624. Die Auflösung des Aetzkali im Wasser heisst man Aetzlauge, kaustische Lauge, flüssige ätzende Pflanzenlauge, flüssige reine Pottasche (*Liquor Kali caustici*, *Aqua lixiva caustica*, *Liquor hydratis kalici*, *Lixivium causticum*, *Liquor alcali vegetabilis caustici*, *Potassa pura liquida*), auch Seifensiederlauge, Falls sie eine solche Concentration besitzt, dass sie eine gleichsam öhlige Beschaffenheit hat, sich fettig anfühlen lässt, ein Ey darauf schwimmt, und ein spec. Gewicht von 1,330 — 1,340 zeigt. Sie wird zu den benöthigenden Zwecken jedesmal durch Behandlung des kohlensauern Kali mit Kalk und Wasser mittelst Kochen auf die angegebene Weise*) oder auch zu vielen Zwecken unmittelbar durch Auflösung des Hydrats in destillirtem Wasser dargestellt.

Eine reine Kalilauge bildet eine ungefärbte Flüssigkeit; hat sie Gelegenheit gehabt, organische Substanzen aufzulösen, so nimmt sie eine gelbe Farbe und einen sogenannten Laugengeruch an, besitzt übrigens einen sehr scharf ätzenden Geschmack, und ein specifisches

*) Wird eine concentrirte Kalilauge mit ungefähr dem 3. Theil Kalkhydrat bis zur Consistenz einer festen Masse eingedickt, so heisst man solche *Potassa cum calce*, *Causticum commune*, *Pasta caustica*.

Gewicht nach Verschiedenheit von 1,125 bis 1,340, zieht gleichfalls aus der Luft Kohlensäure an, und läfst sich mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnifs mischen; löset verschiedene Substanzen aus allen 3 Naturreichen auf, und ist defswegen in chemischer und analytischer Hinsicht (S. 128) wichtig. Den Gehalt an Kali in der Flüssigkeit, vorausgesetzt, dafs sie keine andern Salze enthält, erfährt man aus der in der Stöchiometrie S. 119 aufgenommenen Tabelle; sollte jedoch dieselbe mehrere Salze enthalten, so mufs die Probe durch Neutralisirung für sich oder mittelst des Alkalimeters (2. Theil S. 624) geschehen.

Die gesättigte Lauge längere Zeit in Glasflaschen aufbewahrt, wirkt auf letztere eine, selbe werden auf ihrer innern Fläche matt, und bekommen kleine Sprünge, insbesondere bildet sich an den mattgeschliffenen Stellen im Halse um die Stöpsel eine feste kieselsaure Kaliverbindung, die so fest adhärirt, dafs man den Glasstöpsel fast gar nicht mehr herausbringen kann.

Die Auflösung des Aetzkali in Alkohol findet gleichfalls medicinische Anwendung, und zwar früher insbesondere unter dem Namen scharfe Spiefsglanztinctur (*Tinctura antimonii acris*), von der schon S. 61 in der Anm. die Rede war, neben welcher noch die Weinsalztinctur (*Tinctura tartari*) offizinell, und die dadurch sich auszeichnete, dafs man das S. 959 unter a) benannte Aetzkali mit Wasser auflauge und zur Trockenheit abdampfe, in einer Phiole mit so viel Weingeist digeriren soll, dafs letzterer 3 Finger hoch über der Masse steht, die rothgefärbte Flüssigkeit dann ab- und neuen Weingeist aufgiefst u. s. w. Um sonach die Kalitinctur (*Tinctura kalina seu alcalina*, *Alcohol potassae seu alcalisatum*, *Spiritus potassatus*, *Solutio alcoholica potassae*) zu erhalten, werden nach Angabe mehrerer, und insbesondere der preufsischen Pharmacopöe vier Unzen des frisch bereiteten, zur Trockenheit gebrachten Aetzkalis in einem erwärmten Mörser zu Pulver zerrieben, in einem Kolben mit 2 Pf. etwas erwärmten Weingeist übergossen, ein Helm sammt Vorlage aufgesetzt, und dasselbe einige Tage in Digestion gesetzt, wornach man die Tinctur abgiefst und aufbewahrt. Nach der bayerischen Pharmacopöe kömmt auf

1 Theil besagten Aetzkalis (S. 935), nach andern 8 Theile Weingeist.

Die Flüfsigkeit ist, wie bereits schon S. 959 erwähnt, keineswegs eine einfache Lösung des Kalihydrats in Weingeist, sondern der Alkohol wird durch disponirende Einwirkung des Kaliumoxydes veranlafst, partiell in Wasser und eine besondere harzige Substanz sich zu verwandeln, wie sich auch später Essig- und Kohlensäure bilden.

Dieses Präparat hat eine braunrothe Farbe, einen äufserst scharfen ätzenden Geschmack und geistigen Geruch, läfst sich mit Wasser und Weingeist vermischen, wie sie auch Oehle verseift und mehrere Substanzen aufnimmt.

Sie mufs nicht nur vor dem Zutritte der Luft, sondern auch ihrer ätzenden Beschaffenheit wegen abgesondert aufbewahrt werden.

§. 625. Unter den übrigen binären Kaliumverbindungen sind noch folgende pharmaceutisch wichtig:

a) Kalium und Chlor. Das Kaliumchlorid, sonst auch hydrochlor- oder salzsaures Kali, Digestivsalz des Sylvius, (*Kalium chloratum*, *Murias lixivae*, *Kali muriaticum*, *Kali hydrochlorinicum*, *Sal digestivum seu febrifugum Sylvii*) genannt, ein von *Sylvius* als Arzneymittel eingeführtes Salz, kömmt in der Natur in geringer Menge dem Steinsalze beigemengt, wie auch in den Salzsoolen und im Meerwasser, dann in den vulkanischen Producten vor, nicht minder ist es in den Säften organischer Stoffe und in der Asche derselben zu finden. Durch die Kunst erhält man es bei verschiedenen Operationen als Nebenproduct, so auch wenn man Salmiak (S. 550) oder Kochsalz durch kohlensaures (S. 941) Kali, oder neutrales weinsteinsaures Kali durch salzsauern Kalk zerlegt, ferner bei Reinigung des Salpeters oder der Pottasche, bei Darstellung des chlorigsauern Kalis, bei der Seifenfabrication. Bei dem geringen arzneylichen Bedarf wird es zweckmässig, Falls das im Handel vorkommende Salz nicht rein wäre, und durch alleiniges Umcrystallisiren die fremden Substanzen sich nicht abscheiden liefsen, durch Zerlegung des kohlensauern Kalis mittelst

Salzsäure, oder salzsauern Kalk zerlegt, wo dann nach gehörigem Abdampfen und Crystallisiren besagte Verbindung heraus crystallisirt.

Selbe stellt vierseitige Prismen oder auch Würfel dar, hat einen dem Kochsalz ähnlichen, aber doch etwas schärfern Geschmack, ist luftbeständig, in 3 Theilen kaltem und etwas weniger heifsem Wasser löslich, und wird auch vom Weingeiste aufgenommen; einer höhern Temperatur ausgesetzt verknistert es, schmilzt erst in der Glühhitze und verdampft dann.

Dieses Salz mufs ungefärbt seyn, sich im Wasser vollkommen auflösen lassen, die Auflösung vollkommen neutral seyn, darf weder durch Schwefelwasserstoffflüfsigkeit, eisenblausaures, noch durch kohlensaures Kali und salzsauern Baryt getrübt werden, indem es sonst metallische, erdige oder andere salzige Beimengungen enthielte; auch mit Kalk gerieben, darf nichts Gasförmiges ausgeschieden werden.

§. 626. b). Kalium und Jod. Die Verbindung dieser beiden Körper — das Kaliumjodid nämlich — in wasserhältigem Zustande auch hydrójodsaures Kali, oder nach der ältern Theorie über die Salzsäure jodsaures Kali (*Kalium jodatum*, *Jodidum kalii*, *Jodetum kalii*, *Hydrojodas lixivae*, *Kali hydrojodicum*, *Hydrojodas kalicus*) genannt, ist in neuer Zeit als Arzneymittel eingeführt und zu dessen Darstellung mehrere Vorschriften angegeben worden, als:

α) Man verschafft sich mittelst Zusammenbringen des Jods und Schwefelwasserstoff — indem man ersteres in einer ziemlich grofsen Menge Wasser zertheilt, und letzteres gasförmig unter fleifsigem Umrühren, bis die braune Farbe der Flüfsigkeit verschwunden, und selbe eine milchige Beschaffenheit angenommen hat, zuleitet, wie bereits S. 422 beschrieben — flüfsige Hydrojodsäure, die man dann von dem abgeschiedenen Schwefel durch Filtriren trennt, und diese dann mit reinem oder auch kohlensauerm Kali genau neutralisirt, die Salzauflösung hierauf nach den Regeln der Kunst zum Crystallisiren bringt.

b) Nach Vorschrift der preufsischen und andern Pharmacopöen wird eine beliebige Menge reines Aetzkali in 2 Theilen destillirtem Wasser aufgelöst, die Auflösung in einem porzellänenen Gefäfse erhitzt, und nun so lange zerriebenes Jod in kleinen Portionen unter sorgfältigem Umrühren eingetragen, bis dasselbe nicht mehr entfärbt wird, sondern die Lauge schon etwas bleibend gelb erscheint, welche nun in demselben Gefäfse bis zur Trockenheit abgedampft, das Salz aber in einem geräumigen Porzellän- oder reinen irdenen Tiegel, selbst auch in einem Glaskolben oder Tiegel mit Sand umgeben, einer allmälig bis zum schwachen Roth-Glühen verstärkten Feuer, eine Viertelstunde, oder überhaupt so lange ausgesetzt wird, bis nichts mehr Gasförmiges entweicht, wornach man den Inhalt erkalten läfst, ihn dann mit heifsem destillirtem Wasser auslaugt, die so erhaltene Flüfsigkeit dann, wenn sie alkalisch reagirt, mit etwas Hydrojodsäure — auf die oben beschriebene Weise dargestellt — neutralisirt, darnach zum Crystallisiren befördert.

Um dieses Salz noch reiner zu erhalten, kann man es vor dem Glühen, nach *Winklers* Angabe zuerst zerrieben, mit 80 procentigem Alkohol schütteln, bis dieser nichts mehr aufnimmt, die geistige Solution einer Destillation unterwerfen, um den Weingeist zurück zu erhalten, dann den Rückstand erst wie angegeben schwach glühen, u. s. w.

c) Man verschafft sich auf die S. 788 beschriebene Weise hydrojodsaure Eisenoxydulauflösung, welche gehörig verdünnt so lange mit einer Solution des reinen kohlensauern Kali zersetzt wird, als noch ein Niederschlag erfolgt; da hierbei gewöhnlich ein Ueberschufs an kohlensauerm Kali zugesetzt wird, so mufs man, nachdem die Flüfsigkeit durch Filtriren von dem Bodensatze geschieden, dieser selbst ausgewaschen wurde, selbe durch flüfsige Hydrojodsäure neutralisiren, dann bis zum Sieden erhitzen, neuerdings filtriren, und nun erst die Lauge auf das reine Salz benützen. Diese Me-

thode ist eine der vorzüglichsten, weil sie bei gehöriger Aufmerksamkeit ohne besondere Umstände ein reines Präparat liefert.

d) Man löset Jod in Weingeist auf, und setzt demselben eine Auflösung des einfach hydrothionsauern Kali so lange zu, bis die Flüfsigkeit ihre dunkle Farbe verloren, und eine Probe derselben filtrirt, wasserhell geworden ist, wornach man das ganze Fluidum durch Filtriren etc. auf das Salz benützt; diese Methode liefert das wenigst reine Präparat.

§. 627. Die Bildung dieses Salzes nach den verschiedenen Verfahren beruht bei a) auf die Vereinigung der Hydrojodsäure mit dem Kali, oder Zersetzen des kohlensauern Kalis durch besagte Säure, welche Verbindung dann nach *Berzelius* unter Wasserbildung — zu welchem das Kali den Sauerstoff, die Säure den Wasserstoff abgegeben hat — in Kaliumjodid übergeht. — Nach b) erfolgt bei der gewöhnlichen Ansicht zuerst eine partielle Wasserzersetzung, dessen Oxygen an den entsprechenden Antheil Jod zu Jodsäure, das Hydrogen an den andern Theil desselben zu Jodwasserstoffsäure übergeht, die sich beide mit dem Kali zu jod- und hydrojodsauerm Kali vereinigen; letzteres geht, wie vorbeschrieben, unter Wassererzeugung, ersteres aber unter Oxygenausscheidung — von der Jodsäure und vom Kali — und des überschüssigen Antheiles Jod in Jodkalium über. Nach der neuern Erklärungsart geben $\frac{5}{6}$ Kali ihren Sauerstoff an $\frac{1}{6}$ Theil Jod ab, womit Jodsäure gebildet wird, die sich mit $\frac{1}{6}$ unverändert gebliebenem Kali vereiniget; die übrigen $\frac{5}{6}$ Jod vereinigen sich mit dem reducirt gewordenen Kalium zu dem Kaliumjodid, in welches das vorbenannte Salz während dem Glühen *) übergeht. Die Behandlung mit Wein-

*) Hat man gröfsere Quantitäten dieses Salzes in Arbeit, so ist es besser, das jodsaure Kali, welches nämlich früher anschiefst, durch Crystallisation zu trennen, denn da die Salzmasse während dem anfänglichen Erhitzen kocht und spritzt,

geist hat den Zweck, das Präparat von den Salzen, womit gewöhnlich das Aetzkali verunreiniget ist, zu reinigen, die in der Regel in selbem unlöslich sind; jedoch bildet sich wegen partieller Zersetzung des Weingeistes durch diese Verbindung immer etwas Jodcarbonid, demnach die geistige Auflösung während dem Erhitzen schwarz, und das Salz dann wegen Entweichung von Jod basisch wird. — Nach c) bildet sich hydrojodsaures Kali durch doppelte Wahlverwandtschaft, dem zu Folge kohlensaures Eisenoxydul in Gestalt eines weifsen flockigen Pulvers gefällt wird, das aber bald die S. 771 beschriebene Veränderung erleidet, sonach erst eine grüne, dann rothe Farbe annimmt. — Bei d) endlich erfolgt die Bildung der in Rede stehenden Verbindung im Grunde wie in a), nur dafs hier erst der Schwefelwasserstoff sein Hydrogen an das Jod abgibt, welch gebildete Hydrojodsäure an das vorhandene Kali übergeht und Schwefel gefällt wird.

Da das Salz leicht efflorescirt, d. h. über den Rand des Gefäfses herauscrystallisirt, so mufs letzteres nicht nur ziemlich hoch seyn, sondern auch das Abdampfen im Sandbade, im Kleinen auch über der Weingeistlampe ununterbrochen — also nicht freywillig — und die Crystallisation an einem kühlen Orte geschehen. Sollten die Crystalle nicht weifs seyn, so müssen sie entweder durch schwaches Glühen, oder blofs durch neuerliches Auflösen und Umcrystallisiren gereiniget werden.

§. 628. Das Jodkalium mit Crystallwasser oder das hydrojodsaure Kali bildet ungefärbte, durchsichtige, etwas schimmernde, 4seitige Säulen oder dergleichen Würfel, ist geruchlos, besitzt Anfangs einen rein salzigen, später etwas scharfen Geschmack, ist luftbe-

so wird bei niedern Gefäfsen nicht allein Salz verloren gehen, sondern die Zersetzung der oben abgelagerten Theile erfolgt unvollständig; auch durch Weingeist lassen sich beide Salze trennen, da das jodsaure Kali fast gar nicht, das andere Salz aber in selbem leicht löslich ist.

ständig, zeigt sich aber in feuchter Atmosphäre hygroscopisch, braucht nur $\frac{1}{4}$ Theil kaltes Wasser zur vollständigen Auflösung, wie es auch vom Weingeist leicht aufgenommen wird; einer höhern Temperatur ausgesetzt, schmilzt es Anfangs, und läfst sich bei starker Rothglühhitze verflüchtigen; durch Chlor, durch Vitriolöhl, dann vermöge doppelter Wahlverwandtschaft wird es zersetzt, worauf sich die Darstellung mehrerer anderer Jodverbindungen gründet.

Die Reinheit dieses Salzes ergibt sich aus den angeführten Eigenschaften; fehlerhaft ist es sonach, wenn es gefärbt erscheint, einen besonders widrigen Geruch besitzt, an der Luft grofse Neigung zum Zerfliefsen zeigt, viel mehr Wasser zur Auflösung braucht, und in Weingeist nicht gänzlich löslich ist, die Auflösung stark alkalisch reagirt, in der Hitze schwarz wird, oder sonst ein besonderes Verhalten zeigt, wie bei dem im Handel vorkommenden Salze häufig der Fall ist, welches oft eine bedeutende Menge anderer Salze, deren Säuren in der Hitze zersetzbar sind, enthält, wie auch sehr unreine Ingredienzien, z. B. unreines Aetz-, kohlen- oder unrein schwefelwasserstoffsaures Kali hierzu angewendet, oder absichtlich salzsaures Kali oder Kochsalz zugesetzt worden seyn kann; um es sonach chemisch zu untersuchen, zersetzt man es genau durch salpetersaure Quecksilberoxydauflösung (S. 710), wo eine entsprechende Menge Niederschlag gefällt werden, und in der über selber befindlichen Flüfsigkeit nur salpetersaures Kali enthalten seyn, sonach durch Silbersolution etc. keine Trübung erfolgen soll.

§. 629. Das hydrojodsaure Kali nimmt noch Jod auf, und bildet dann das jodhältige hydrojod- oder hydrojodigsaure Kali (*Kali hydrojodosum*), welches gleichfalls als Arzneymittel verwendet und erhalten wird, wenn man 20 Gran des obigen Salzes mit 6 Gr. Jod in einer gläsernen Reibschale innig mengt, und das Pulver dann aufbewahrt. Es ist dunkelroth, riecht nach Jod, ist im Wasser und Weingeist zu einer dunkelgelben Flüfsigkeit löslich, welche Auflösung unter dem Namen *Solutio hydrojodatis jodurati potassae*, *Solutio Coindeti* Anwendung findet.

Beide Salze werden in Form eines Syrups und einer Salbe verordnet; zu ersterm kommen auf 5 Unzen einfachen Syrup 9 Gran des einen oder andern Salzes, in 1 Drachme Wasser aufgelöst, zugemischt; um letztere zu bereiten, werden 48 Theile Fett mit 2 Theilen Salz genau vermengt; die mit dem jodhältigen hydrojodsauern Kali bereitete Salbe ist Anfangs gelb, wird aber später braun, die mit dem erst abgehandelten Salze dargestellt, weifs, durch ranziges Fett aber gelb, welche Farbe durch etwas zugesetztes Kali wieder verschwindet.

c) Kalium und Brom. Die Verbindung dieser beiden Körper ist in neuerer Zeit als Arzneymittel angewendet worden; da das Brom in seinem chemischen Verhalten dem Jod nahe steht, so kann das Kaliumbromid, Bromkalium, hydrobromsaures Kali (*Brometum kalii*, *Kalium bromatum*, *Hydrobromas lixivae*, *Kali hydrobromicum*) auf gleiche Weise, wie die analoge Jodverbindung dargestellt werden, nämlich:

a) Man bereitet sich durch Zusammenbringen von Brom und Schwefelwasserstoff unter Gegenwart von Wasser (S. 964) Hydrobromsäure, und neutralisirt diese mit Kali, dampft das nun in der Flüfsigkeit befindliche hydrobromsaure Kali zum Crystallisiren ab, welches sonach unter Wasserbildung (analog dem hydrojodsauern Kali) nach der *Berzelius*'schen Theorie in Kaliumbromid übergeht.

b) Man trägt in eine wässerige Kalisolution Brom, oder auch Bromtinctur so lange ein, bis sich die Flüfsigkeit etwas röthlicht färbt, während welchem vermög partieller Wasserzersetzung hydrobrom- und (oxy-) bromsaures Kali, oder unter Reduction eines Theiles Kali und Abgabe dessen Sauerstoff an einen Antheil Brom — der sonach in Bromsäure übergeht, und die mit dem andern Antheil Kali in Verbindung tritt, während das übrige Brom mit dem reducirten Kalium in Vereinigung geht — sich Bromkalium und bromsau-

res Kali bildet, welch letzteres, die Flüfsigkeit zur Trockenheit abgedampft und das Salz geglüht, gleichfalls unter Entwicklung von Sauerstoff, wie S. 966 angegeben, in Bromkalium übergeht, das dann durch Auflösen in Wasser, Abdampfen u. s. w. in crystallisirtem Zustand erhalten werden kann.

c) Man bereitet sich durch Zusammenbringen von Brom, Eisenfeile und Wasser unter gelindem Erwärmen ganz so, wie S. 788 angegeben, hydrobromsaures Eisenoxydul, das man dann mittelst kohlensauerm Kali — wie beim Kaliumjodid (S. 965 c) angegeben — zersetzt, und die Flüfsigkeit durch Erhitzen etc. auf das Salz benützt.

Das Kaliumbromid crystallisirt in farbenlosen Würfeln und ist überhaupt in seinen Eigenschaften dem Kaliumchlorid sehr ähnlich; sonst geruchlos, von salzigem, etwas stechend kühlendem Geschmack, luftbeständig, im Wasser unter Temperaturserniederung löslich, schwieriger in Weingeist, in höherer Temperatur verknistert es, schmilzt erst in der Glühhitze, ohne zersetzt zu werden, durch Chlor-, Salz-, Schwefel- und Salpetersäure, so wie durch andere Salze; vermög doppelter Wahlverwandtschaft wird es zersetzt.

Die Reinheit dieser Verbindung erkennt man daran, dafs die wässerige Solution mit salpetersaurer Silberauflösung versetzt, ein weifser käseartiger Niederschlag erfolgen mufs, der sich in stark verdünntem wässerigem Ammoniak nicht auflösen darf.

§. 630. d) Kalium und Schwefel. *Berzelius* unterscheidet 7 Verbindungen beider Körper, die auf verschiedene Weise gebildet werden, als:

Die erste oder das einfach Schwefelkalium, wenn man schwefelsaures Kali mit Kohle gemengt in einem bedeckten Tiegel glüht, oder über ersteres in glühendem Zustande Hydrogengas leitet, wo im erstern Falle die Reduction desselben durch die Kohle unter Entwicklung von Kohlenoxydgas, im letz-

tern Falle aber unter Wasserbildung auf die S. 887 angeführte Art erfolgt.

Diese Verbindung ist dunkelroth, fest, spröde, von crystallinischem Bruche, geruchlos, zieht an der Luft Feuchtigkeit an, ist im Wasser vollständig, aber unter partieller Wasserzersetzung und Bildung von hydrothionsauerm Kali *) löslich, welche Auflösung farbenlos, Schwefelwasserstoffgas noch aufzunehmen im Stande ist **), und mit Säuren dergestalt zersetzt wird, dafs sich diese des Kalis bemächtigen und Hydrothiongas ausscheiden ***); auch im Weingeist ist die in Rede

---

*) Wie schon bereits mehrmal angeführt, lösen sich nach *Berzelius* auch die binären Schwefelverbindungen unverändert, sonach nicht als hydrothionsaure Salze auf, welche jedoch mit Schwefelwasserstoff Verbindungen eingehen können.

**) Dieses oder das doppelt-hydrothionsaure Kali wird erhalten, wenn man in eine Aetzkalilauge so lange Hydrothiongas streichen läfst, als noch etwas aufgenommen wird; hierbei wird nach *Berzelius* das Kali reducirt, Wasser und Schwefelkalium gebildet, welch letzteres dann mit dem übrigen Schwefelwasserstoff in Verbindung tritt, und hierauf in farbenlosen Prismen anschiefst, die einen ekelhaften Geschmack haben, an der Luft feucht werden, dann hepatisch riechen, sich im Wasser auflösen, in welcher Verbindung sie dann an der Atmosphäre verändert werden, Schwefel absetzen, und in schweflig-auch schwefelsaures Kali übergehen. Bringt man in diese Lösung Schwefel, so wird in der Kalte von selbem nur wenig aufgenommen, in der Siedhitze aber entweicht die Hälfte Hydrothiongas, und es bildet sich hydrothionigsaures Kali; da aber nach den verschiedenen Hitzegraden bald mehr, bald weniger vom Schwefelwasserstoff entweichen kann, so werden sich nach diesen verschiedenen Perioden der Operation hydrothionsaures und Hydrogenschwefel-Kali in veränderlicher Menge aufgelöset befinden.

***) Nur wenn das Kali von dem Tiegel Erden aufgenommen, sich sonach eine höhere Schwefelungsstufe bilden konnte, erfolgt ein Niederschlag von Schwefel.

stehende Verbindung auflöslich, schmilzt in höherer Temperatur, und geht unter Luftzutritt erhitzt, in schwefligsaures Kali über.

Die zweyte Verbindung oder das doppelt Schwefelkalium erhält man durch Reduction des sauern schwefelsauern Kalis mit $\frac{1}{4}$ Kohlenpulver, oder auch, wie vorangegeben, durch Hydrogengas. — Es ist dunkelgelb-roth, kömmt in den meisten Eigenschaften mit der vorigen Verbindung überein, und unterscheidet sich von derselben dadurch, dafs deren wässerige Auflösung mit Säuren versetzt, Schwefel fallen läfst.

Die dritte Verbindung oder 3fach Schwefelkalium wird erhalten, wenn man 100 Theile kohlensaures Kali mit 58,22 Theilen Schwefel zusammenschmilzt, wo nach dem Erkalten eine leberfarbige Masse zurückbleibt, die demnach auch Schwefelleber genannt wurde, und nachfolgend näher beschrieben ist.

Die vierte Verbindung oder vierthalbfach Schwefelkalium bildet sich, wenn man über glühendes schwefelsaures Kali Hydrothiongas so lange leitet, bis kein durch die gegenseitige Zersetzung des letztern und des Salzes gebildetes Wasser mehr entweicht; sie ist weinroth durchscheinend, im Wasser auflöslich.

Die fünfte Verbindung oder 4fach Schwefelkalium bildet sich, wenn man über glühend schwefelsaures Kali, Dämpfe von Schwefelkohlenstoff streichen läfst, wo durch den Kohlenstoff die Reduction der Säure und des Kali erfolgt, während 4 Atome Schwefel mit dem Kalium sich vereinigen, welche Verbindung sich im Aeufsern von der gewöhnlichen Schwefelleber nicht unterscheidet, aber im Wasser aufgelöst, andere Producte *) liefert.

Die sechste Verbindung oder das fünfthalbfach

*) Man sehe hierüber die stöchiometrischen Tabellen S. 45 nach.

Schwefelkalium entsteht, wenn man die fünfte mit Schwefel gemengt unter Zuströmen von Hydrothiongas noch so lange erhitzt, als etwas vom Schwefel verflüchtiget wird.

Die siebente Verbindungsstufe endlich oder das 5fache Schwefelkalium erzeugt sich durch Zusammenschmelzen gleicher Quantitäten von kohlensauerm Kali und Schwefel, während welchem unter Ausscheidung der Kohlensäure $\frac{1}{4}$ des Kali seinen Sauerstoff an $\frac{1}{10}$ des vorhandenen Schwefels abgibt, wodurch diese in Schwefelsäure verwandelt wird, die sich mit dem $\frac{1}{4}$ unzersetzt gebliebenen Kali vereiniget, wornach das reducirte Kalium den übrigen Schwefel aufnimmt, und damit eine Zusammensetzung liefert, die 5mal so viel Schwefel, als das erste Kaliumsulfurid, besitzt, welche aber wie gesagt, schwefelsaures Kali beigemengt hat; will man ein von diesem freyes Schwefelkalium darstellen, so muss man der ersten Verbindung die entsprechende Menge Schwefel mittelst Zusammenschmelzen in einem Kolben zusetzen, der etwa angewendete Ueberschuss sondert sich nach dem Erkalten der Masse als eine besondere Schichte ab, von der man sie sonach leicht trennen kann.

§. 631. Dieses Schwefelkalium ist dunkelleberbraun, frisch geruchlos, zieht aber leicht Feuchtigkeit aus der Luft an, und entwickelt dann Hydrothiongas, durch längern Einfluss der Luft wird es weiss, indem auch der Schwefel oxydirt wird; im Wasser löset sich solches vollkommen auf, was nach *Berzelius* unverändert, nach der gewöhnlichen Vorstellung aber unter partieller Wasserzersetzung und Bildung von hydrothionigsauerm Kali erfolgt. Eine dieser Auflösung gleiche Flüssigkeit erhält man, wenn, wie bereits S. 460 und S. 606 angeführt, Schwefel in eine erhitzte Aetzkalilauge so lange eingetragen, als noch etwas aufgenommen wird, während welchem nach *Berzelius* $\frac{3}{4}$ vom Kali Sauerstoff an den verhältnissmässigen Antheil Schwefel abgibt, womit unterschweflige Säure gebil-

det wird, die an das noch vorhandene $\frac{1}{4}$ Kali tritt; der übrige Schwefel geht an das Kalium, womit 5fach Schwefelkalium resultirt wird; nach der gewöhnlichen Annahme enthält die Lauge aber (S. 460) hydrothionig- und unterschwefligsaures Kali; sie ist gelbroth, klar, entwickelt einen hepatischen Geruch und besitzt einen ekelhaften Geschmack, durch Einfluss der Atmosphäre sondert sich Schwefel ab, und die Flüssigkeit enthält später nur kohlen- und schwefelsaures Kali; aus der concentrirten Lauge scheidet die Salzsäure die hydrothionige, aus der verdünnten Auflösung wird aber durch Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt und Schwefel (S. 460) gefällt. Durch alle Metallsalze (der 1. und 2. Unterabtheilung S. 158) erfolgt eine Zersetzung und Fällung von Sulfuriden.

Die ebenbeschriebene Auflösung wird auch als Arzneymittel verwendet; sonst ist in pharmaceutisch-chemischer Hinsicht noch die erste und dritte Verbindung wichtig, welch letztere nämlich die officinelle Schwefelleber ist; selbe, auch alkalinische Schwefelleber, Schwefelkali, salziges Schwefelkalium (*Sulfuretum lixiviae seu potassae, Kali sulfuratum, Kalium sulfuratum, Sulfuretum kalii cum sulfate kalico, Hepar sulfuris alcalinum seu salinum*) genannt, scheint schon im 8. Jahrhunderte bekannt gewesen zu seyn; *Albert von Bollstädt* und *Basilius Valentinus* beschrieben selbe; doch erst in den neuern Zeiten durch *Vauquelin* und *Gay-Lussac* wurde ihre Zusammensetzung ermittelt. Nach Vorschrift der jetzigen Pharmacopöe wird sie folgendermassen dargestellt: Eine Unze Schwefel und 2 Unzen einfach kohlensaures Kali werden gemengt, und bey gelindem Feuer zusammengeschmolzen, die fliessende Masse dann auf eine Marmorplatte ausgegossen, und nach dem Erkalten in einem gut zu verschliessenden Gefässe aufbewahrt.

Zu bemerken ist:

a) Um ein entsprechendes Product zu erhalten, ist billiger-

weise keine gemeine, sondern nur zweckmässig gereinigte und scharf ausgetrocknete Pottasche zu nehmen; eben so mufs der Schwefel gehörig gepulvert und beide innig gemengt werden.

b) Der irdene Tiegel, worin die Schmelzung geschieht, darf nur höchstens auf zwey Drittel angefüllt werden, damit die Masse während dem Schmelzen nicht überlaufe, aufserdem mufs er mit einem passenden Deckel versehen seyn.

c) Das Schmelzen darf nur bei mässiger Glühhitze statt finden, indem sonst während dem Umrühren die Masse sich leicht entzündet und viel Schwefel verbrennt; noch viel weniger sollen die Ingredienzien, wie leider schon vorgekommen, in einer eisernen Pfanne u. dgl. nur gleichsam geröstet werden, weil dadurch unmöglich eine gehörige Schwefelleber gebildet werden kann.

d) Obwohl das Umrühren — welches hier mit einer eisernen Spatel geschehen kann — nöthig ist, um nicht in der Mitte eine ungeschmolzene Masse zu haben, so darf es doch nicht zu oft und unvorsichtig geschehen, um die Entzündung der Masse nicht zu begünstigen; ist dieses aber doch erfolgt, so mufs der Tiegel sorgfältig bedeckt, und die Hitze durch Entfernung einiger glühenden Kohlen oder Aufstreuung von Asche vermindert werden.

d) Die Operation ist beendigt, wenn der Inhalt des Tiegels nicht mehr schäumt, sondern ganz ruhig als eine dickliche Masse fliefst und eine herausgenommene Probe sich in 3 — 4 Theilen Wasser auflöset.

e) Die geflossene Masse giefst man, wie vorbeschrieben, auf eine ganz wenig mit Oehl bestrichene Platte aus, bedeckt sie zur Abhaltung der Luft mit einem passenden irdenen Sturz u. dgl. zerschlägt sie noch vor dem gänzlichen Erkalten in kleine Stücke, oder pulvert sie schnell in einem gufseisernen Mörser gröblich, und bewahrt dieses am besten in früher erwärmten, mit einem genau passenden Stöpsel versehenen Flaschen auf.

§. 632. Erklärung. Der Erfolg des Schmelzens kömmt mit jenem des Kaliumpersulfurides in der Hauptsache überein; nach Entweichung der Kohlensäure geben nämlich $\frac{2}{3}$ Kali ihren Sauerstoff an $\frac{1}{10}$ Schwefel ab, die hierdurch gebildete Säure geht an $\frac{1}{3}$ Antheil Kali über, und die übrigen $\frac{9}{10}$ Theile Schwefel vereinigen sich mit dem frey gewordenen Kalium, das sonach hier in 3 Atome

dreyfach Schwefelkalium übergeht; da aber hier nur 50 statt 58 Theile Schwefel genommen wurden, so bleibt auch etwas kohlensaures Kali unverändert, dessen Quantität dadurch vermindert wird, dafs das Salz nicht immer ganz trocken *) angewendet wurde, oder es sonst nicht rein war, in welch letzterm Falle aber nicht nur das Präparat mit unnützen Salzen beladen ist, sondern es mufs dieser wegen die Schmelzhitze gesteigert werden; war die Hitze nicht grofs genug, so geht der oxydirt gewordene Schwefel nicht ganz in Schwefelsäure über, sondern es bildet sich verhältnifsmässig unterschweflige Säure, die auch mit dem Kali (oder Kaliumoxydul) sich vereiniget; war dagegen die Hitze wieder sehr stark, so wird das früher unzersetzt gebliebene kohlensaure Kali dergestalt zersetzt, dafs das bereits gebildete Kalium-tritsulfurid Schwefel abgibt, wodurch neuerdings Kali reducirt, Schwefel oxydirt, und ein neues Schwefelkalium, nun aber Kaliumdeutsulfurid gebildet wird. Aus diesem Erläuterten ist sonach zu entnehmen, dafs die officinelle Schwefelleber, je nach den Umständen ihrer Bereitungsart, entweder ein geschmolzenes Gemenge von 3fach Schwefelkalium, schwefel- und auch kohlensauerm Kali ist, das aber auch Kaliumdeutsulfurid und unterschwefligsaures Kali nebst andern Salzen enthalten kann. Um eine mehr der stöchiometrischen Zusammensetzung entsprechende Schwefelleber, nämlich $3\ KS^3 + (KO + SO^3)$ zu erhalten, müfste man 5 Theile trocken kohlensaures Kali mit 3 Theilen Schwefel bei entsprechender Hitze zusammenschmelzen.

Die übrigen Pharmacopöen lassen die Schwefelleber auf gleiche Weise bereiten, nur weichen einige derselben in der Quantität der zu nehmenden Ingredienzien ab; insbesondere schreibt das bayerische Apothekerbuch 3 Theile Schwefel und 4 Theile kohlensaures

*) War das kohlensaure Kali feucht, so bildet sich wohl auch etwas Schwefelwasserstoff, der gasförmig entweicht.

Kali, das sächsische, Dubliner, schwedische u. a. Dispensatorien aber vor, gleiche Theile besagter Ingredienzien zu nehmen, aus welchen dann, wie zu entnehmen, die 7., nach der bayerischen aber eine dieser sich nähernde Schwefelkaliumverbindung resultirt wird. Die preufsische Pharmacopöe läfst aus 1 Theil gereinigtem Schwefel und 2 Theilen des aus dem Weinsteine erhaltenen kohlensauern Kali eine zum chemischen oder innerlich medicinischen Gebrauche, aus gewöhnlichem Schwefel und gereinigter Pottasche in dem angegebenen Verhältnifse dargestellte Schwefelleber zum Bade (*Kali sulfuratum pro balneo*) bereiten, was sehr zweckmässig ist. — Reducirt man 1 Theil schwefelsaures Kali mit $\frac{1}{4}$ Kohle, und setzt $\frac{1}{2}$ bis $\frac{6}{7}$ Theil Schwefel zu, so erhält man ein Kaliumsulfurid, das je nach dem Verfahren, unterschwefligsaures Kali, wie auch Kohle beigemengt haben kann.

§. 633. Die officinelle Schwefelleber bildet in frisch betetem Zustande eine dunkelbraunrothe, feste, geruchlose Masse von muschligem Bruche; durch Einfluss der Luft nimmt sie zuerst eine gelbgrüne Farbe an, wird dann feucht und zerfliefst endlich ganz, in welchem Zustande sie auch wegen Anziehung von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff ausstöfst, und einen ekelhaften Geschmack besitzt, noch länger, und so auch die Auflösung der Luft ausgesetzt, bildet sich unter Abscheidung von Schwefel, und Aufnahme von Oxygen unterschweflig-, dann schwellig-, endlich schwefelsaures, und auch kohlensaures Kali, daher die Schwefelleber immer bläfser und endlich ganz weifs wird: im Wasser löset sie sich leicht und vollkommen auf, welche Auflösung, wie bereits schon gesagt, aus hydrothion- und hydrothionig-nebst schwefelsauerm Kali besteht, demnach durch Säuren Schwefel abgeschieden und Hydrothiongas entwickelt wird; auch vom Weingeist wird sie aufgenommen, in der Hitze schmilzt die Schwefelleber, und nimmt, unter Luftzutritt erhitzt, gleichfalls Sauerstoff aus selber auf.

Aus den angegebenen Eigenschaften ergibt sich auch die gehörige und fehlerhafte Beschaffenheit; sie darf sonach nicht blafsgelb, noch schmierig seyn, nur ganz unbedeutend nach faulen Eyern riechen, sich in 3 Theilen Wasser vollständig auflösen, und aus dieser Auflösung durch Säuren viel Schwefel fällen, und reichlich Hydrothiongas entwickeln.

§. 634. e) Kalium und Blaustoff. Diese beiden Stoffe vereinigen sich unmittelbar unter Lichtentwicklung zu Blaustoffkalium auch Cyankalium (*Kalium cyanogenatum*, *Cyanuretum kalii seu potassii*) genannt, welche Verbindung jedoch gewöhnlich auf mittelbarem Wege dargestellt, wie nachfolgend beschrieben wird: Erhitzt man Kalium in Blausäuredampf, so geht das Cyan der letztern mit dem Kalium in Vereinigung, und das Hydrogengas wird frey; neutralisirt man Kali mit Blausäure, so bildet sich nach der gewöhnlichen Vorstellung blausaures Kali — nach *Berzelius* aber Blaustoffkalium, weil die Säure ihr Hydrogen an das Oxygen des Kalis abgibt, während Blaustoff und Kalium zusammentreten, was sonst erst bei vorsichtigem Abdampfen zur Trockenheit erfolgt. Die Bildung des Cyankaliums erfolgt auch, wenn man organische stickstoffhältige Substanzen mit kohlensauerm Kali erhitzt, oder über ein in einer bis zum Glühen erhitzten Röhre befindliches Gemenge von kohlensauerm Kali und Kohle, Ammoniak streichen läfst, oder Salmiak und Weinstein einer höhern Temperatur aussetzt; selbst beim Glühen des rohen Weinsteins oder Verpuffen des Weinsteines mit Salpeter bildet sich etwas von selbem; absichtlich erhält man es auf nachfolgende Weise: Man mengt getrocknetes, durch Auslaugen von allen Salzen gereinigtes Blut, oder noch besser Stickstoffkohle mit der Hälfte ihres Gewichtes kohlensauerm Kali, bringt dieses Gemenge in einem irdenen bedeckten Tiegel, und erhitzt es so lange, bis sich nichts mehr Gasförmiges entwickelt — und die bei Anwendung des Blutes am Rande des Tiegels sich zeigende flackernde Flamme nicht mehr zum Vorschein kömmt, während welchem

die Bestandtheile des Blutes — die in Kohlenstoff, Hydrogen, Oxygen und Stickstoff bestehen — sich in andern Verhältnifsen vereinigen (S. 105), wodurch neue Producte gebildet werden, die zum Theil gasförmig entweichen, (worunter auch Kohlenoxydgas begriffen, und das durch Carbonisation der vorhandenen Kohlensäure (S. 511) entstanden ist), zum Theil zurückbleiben (S. 521), und zwar hauptsächlich Blaustoff aus der Vereinigung des entsprechenden Verhältnifses Kohlen- und Stickstoff entstanden, das mit dem, durch einen andern Theil Kohlenstoff reducirten Kalium sich vereiniget; jedoch besteht die im Tiegel befindliche Masse nicht allein aus Blaustoffkalium, sondern auch andern Substanzen, die theils schon vorhanden waren, theils sich zugleich bildeten, weswegen man solches durch erwärmten Alkohol ausziehen, die Auflösung in einer Retorte gelinde erhitzen mufs, um den Alkohol abzudestilliren, wo dann eine weifse, trockene, pulverige Masse zurückbleibt, die in einem luftdicht verschlossenen Gefäfse aufbewahrt werden mufs. — Oder man bringt zerriebenes eisenblausaures Kali in einen silbernen Tiegel, in dessen Ermanglung auch in ein Medicinglas, das in einen Tiegel mit Sand umschüttet gestellt, und nun einer allmälig verstärkten Glühhitze durch 1 Stunde ausgesetzt, oder, je nach Verhältnifs der Masse, erhitzt wird, worauf man Alles erkalten läfst, und die zurückgebliebene Substanz — deren Beschaffenheit später erläutert wird — wie vorhin gesagt, mit Alkohol u. s. w. behandelt; denn durch Ausziehen mit Wasser und Abdampfen entweicht immer Blausäure, und eine basische Verbindung bleibt zurück.

§. 635. Das trockene Blaustoffkalium ist eine weifse feinkörnige Masse, die minder rein grau erscheint, einen scharfen, etwas alkalischen und zugleich bittermandelartigen Geschmack besitzt, sich im Wasser leicht auflöset, welche Auflösung blausaures Kali, (*Hydrocyanas lixivus*) farbenlos ist, aber sich nicht lange

unverändert aufbewahren läfst, sondern — besonders schnell unter Einfluss der Wärme und der Luft — in blau- und kohlensaures Ammoniak, dann in kohlensaures Kali umwandelt; durch die meisten Säuren, selbst durch die Kohlensäure wird aus dieser Solution die Blausäure ausgeschieden, und demnach auch statt dieser medicinisch verwendet, und hierzu 1 Theil des Salzes in 8 Theilen destillirtem Wasser aufgelöst.

Wenn das Salz rein ist, so darf dessen Auflösung weder das schwefelsaure Eisenoxyd blau färben, noch in der Bittersalzauflösung einen Niederschlag hervorbringen, in welch letzterm Zustande es basisch wäre.

§. 636. f) Blaustoffeisenkalium, sonst auch blausaures Eisenoxydul-Kali, eisenblausaures Kali, Blutlaugensalz, Cyaneisen-Cyankalium, Kaliumeisencyanur, im Handel häufig blausaures Kali (*Cyanuretum ferri et kalii, Kali ferruginoso-hydrocyanicum, Prussias lixivae et ferri, Borussiae potassae et oxyduli ferri, Hydrocyanus potassae ferruginosus, Ferrocyanas kali, Sal lixivium sanguinis, Kali borussicum vel zoaticum*) genannt, wird theils für sich als Arzneymittel, theils zur Darstellung anderer Präparate verwendet. Nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe wird solches folgendermassen dargestellt: Eine beliebige Menge Ochsenblut wird in einer eisernen Pfanne bis zum Kochen erhitzt, das hierdurch geronnene Blut auf einer hölzernen Tafel ausgebreitet, dem Trocknen überlassen, von diesem getrockneten und gepulverten Blute dann 3 Theile mit einem Theile kohlensauerm Kali vermengt, ein eiserner Schmelztiegel zur Hälfte damit angefüllt, dieser leicht bedeckt in einem Windofen bei einem allmälig bis zum Glühen verstärkten Feuer so lange erhitzt, bis der Inhalt geschmolzen ist, die Masse noch heifs in eine hinreichende Menge Wasser, das man in einer eisernen Pfanne zum Kochen brachte, eingetragen und noch einige Zeit im Sieden erhalten, worauf man die Auflö-

sung filtrirt, abdampft und zum Crystallisiren bringt. Sämmtlich auf diese Weise erhaltene Crystalle werden durch wiederholtes Auflösen in destillirtem Wasser und Umcrystallisiren gereiniget, dann getrocknet und aufbewahrt.

Zu bemerken ist:

a) Es ist eben nicht nöthig, Blut zur Darstellung dieses Präparates anzuwenden; jede thierische stickstoffhältige Substanz ist hierzu tauglich; da während dem anfänglichen Erhitzen des Gemenges dasselbe sich sehr aufbläht, und eine längere Zeit anhaltende Gasentwicklung statt findet, so kann man das Blut zuerst für sich so lange in einem bedeckten irdenen Tiegel erhitzen, bis die heftigste Gasausscheidung nachgelassen hat; zu viel darf es auch nicht erhitzt werden, sonst hat die zurückbleibende Substanz nicht die gehörige Beschaffenheit. Aufser dem Blute eignet sich am besten verkohltes oder auch geraspeltes Horn, oder die zerkleinerten Ochsenklauen, auch eingedicktes Hirschhornöhl zur Darstellung des Blutlaugensalzes.

b) Die gewöhnliche Pottasche enthält zu viel fremde Salze, daher auch ein unreines Präparat erhalten wird; diese soll also nur im gereinigten Zustande angewendet werden; je mehr die thierische Substanz zerkleinert, je sorgfältiger die Ingredienzien gemengt sind, desto mehr erhält man Präparat, das auch durch Zusatz von Eisen vermehrt wird, da sich nun im Verhältnifs wenig oder gar kein Cyankalium (S. 979) bilden kann. 3 Theile Blut, 1 Theil kohlensaures Kali, $\frac{1}{10}$ Theil Salpeter und $\frac{1}{10}$ Theil Eisenfeile (oder auch Hammerschlag) liefert eine grofse Ausbeute, und der Tiegel wird geschont.

c) Während dem Erhitzen mufs der Inhalt mittelst einer eisernen Spatel umgerührt, und die aufgeblähte Masse niedergedrückt, dann der Tiegel wieder bedeckt werden; die Operation ist beendet, wenn die Masse vollkommen fliefsend ist, beim Umrühren keine Flamme noch Gasarten ausstöfst; erhitzt man sie nicht bis zu diesem Puncte, so sondert sich aus der später erhaltenen Lauge eine grünlichte Substanz ab, die nur durch schwaches Glühen derselben, während welchem sich Ammoniak entwickelt, auf das in Rede stehende Salz benützt werden kann; wird das Glühen jedoch zu lange fortgesetzt, so zersetzt sich das Blausto ffeisenkalium, seinen Eigenschaften nach wieder.

d) Die während dem Abdampfen sich zuerst absetzenden Cry-

stalle sind oft anderthalbfach kohlensaures Kali, was sich leicht ermitteln läfst; demnach diese entfernt werden müssen; wenn die Mutterlauge keine schöne Crystalle mehr absetzt, so kann erstere, wenn sie blausaures Kali enthält, dadurch wieder benützt werden, dafs man sich durch Zersetzung von grünem Eisenvitriol durch blausaures Kali blausaures Eisenoxydul (S. 793) verschafft, und damit besagte Lauge so lange digerirt, bis nichts mehr aufgenommen wird *), dann sie neuerdings filtrirt etc.

§. 637. Erklärung. Der Erfolg, wenn thierische stickstoffhältige Substanzen mit kohlensauerm Kali einer höhern Temperatur ausgesetzt werden, ist bereits S. 979 angegeben worden; da hier aber zugleich Eisen vorhanden ist, so bildet sich Blaustoffeisenkalium, eigentlich aber nach *Berzelius* eine Verbindung von Kaliumcyanid und Eisencyanur, nebst welchem, je nach dem Grade der Hitze und Beschaffenheit der Ingredienzien, auch Cyankalium, Kaliumsulfurid (durch Zersetzung des schwefelsauern Kali mittelst Kohle), oder auch Schwefelcyankalium (S. 538), Kohle, kohlensaures Kali und andere im Blute etc. schon befindliche Salze vorhanden sind, woraus sonach der sogenannte geschmolzene graue Blutkuchen besteht, und die, je nach ihrer Beschaffenheit, auch in die Auflösung — Blutlauge genannt, übergehen, welche sonach schmutzig gelb aussieht, und nur durch gehörige Behandlung ein reines Blutlaugensalz liefert.

Nun ist noch der Vorgang beim Zusammenkommen der geschmolzenen Masse mit Wasser zu erläutern; nach *Berzelius* löset sich die besagte Doppelcyanverbindung als solche auf, und nimmt während dem Uebergange in regelmässige Gestaltung, Crystallwasser auf; nach der in diesem Werke als wahrscheinlich angenommenen Ansicht erfolgt eine partielle Wasserzer-

*) Blausaures Kali und blausaures Eisenoxydul bilden nämlich gleichfalls eisenblausaures Kali, so auch wenn man ersteres mit Eisenoxydul digerirt, wo dann etwas Kali frey wird.

setzung, dessen Oxygen mit dem Kalium und Eisen, das Hydrogen aber mit dem Blaustoff in Verbindung geht, aus welch letzterer sonach Blausäure entsteht, die mit dem gebildeten Eisenoxydul Eisenblausäure (S. 793) darstellt, welche ihrerseits das gleichfalls producirte Kaliumoxyd neutralisirt und sonach eisenblausaures Kali darstellt. Nach einer dritten Ansicht bildet sich auf eben beschriebene Weise Blausäure, Eisenoxydul und Kali, die sich aber zu einem Doppelsalze, nämlich zu blausauerm Eisenoxydul (aus dem Eisencyanur entstehend) und blausauerm Kali (aus dem Cyankalium der geschmolzenen Masse gebildet) vereinigen, wornach also, wie bereits S. 797 angeführt, das Blutlaugensalz entweder mit Crystallwasser verbundenes Eisencyanur-Cyankalium, oder eisenblausaures Kali, oder auch blausaures Eisenoxydul-Kali ist.

Das eisenblausaure Kali macht einen Handelsartikel aus, und wird daher an mehreren Orten fabriksmässig auf ähnliche Weise, nur mit verschiedenen Abänderungen bereitet, indem man nämlich zerkleinerte Klauen, Hörner, Lederabfälle mit Pottasche und Eisenfeile in birnförmig gestalteten Kesseln oder dergleichen Röhren, die in einem Ofen eingemauert sind, bis zum Schmelzen erhitzt, die Masse ausschöpft, im Wasser auflöset, die Lauge durchseiht und durch Abdampfen etc. auf das Salz benützt, das dann in Handel gesetzt wird. Die übrigen Pharmacopöen schreiben demnach vor, das käufliche Salz sogleich, oder nachdem es einer Reinigung unterworfen wurde, anzuwenden, welche entweder dergestalt vorgenommen wird, dafs man das käufliche Salz zuerst mit dem 10. Theil sehr verdünnter Schwefelsäure macerirt, dann die Flüfsigkeit abgiefst, das Salz etwas abwascht, hierauf in heifsem Wasser auflöset, der Solution so lange Kalilauge zusetzt, bis die früher entstandene blaue Färbung des Salzes ganz verschwunden ist, darauf filtrirt, das überschüssige Kali mit Essigsäure neutralisirt, dann abdampft und an einem kühlen Orte zum Anschiefsen bringt; das erhaltene Salz wird durch Umcrystallisiren gereiniget; — oder man löset das zerriebene Salz in heifsem destillirtem Wasser auf, tropft der Solution essigsauern Baryt zur Zersetzung der schwe-

felsauern Salze zu, filtrirt und concentrirt sie, und schüttelt sie mit starkem Weingeist so lange, als noch etwas gefällt wird, das so abgeschiedene Salz wird durch neuerliches Auflösen u. s. w. in regelmässige Gestaltung gebracht.

Dieses Präparat läfst sich im Kleinen auch dadurch darstellen, dafs man in eine nur mäfsig starke, bis zum Sieden in einem eisernen Gefäfse erhitzte Kalilauge so lange zerriebenes Pariser- oder gereinigtes Berlinerblau (S. 724 a.) unter häufigem Umrühren in kleinen Portionen einträgt, bis die letzte Quantität nicht mehr entfärbt wird, denn wie S. 798 angeführt, entziehen die Alkalien der oben benannten Verbindung die Eisenblausäure, wornach Eisenoxyd ausgeschieden wird; die so erhaltene *Maquer*'sche Blutlauge wird filtrirt und durch Abdampfen zum Crystallisiren gebracht, welches Salz durch Auflösen u. s. w. gereiniget wird. Minder rein erhält man dasselbe, wenn man das Pariserblau in erhitzte Kalkmilch auf gleiche Weise einträgt, und den so gebildeten flüfsigen eisenblausauern Kalk einige Zeit der Luft aussetzt, filtrirt, und dann gehörigermassen durch aufgelöstes kohlensaures Kali zersetzt, wo kohlensaurer Kalk gefällt, eisenblausaures Kali aber aufgelöst bleibt, dann einige Zeit erhitzt, heifs filtrirt, abdampft, und dann wie oben angegeben, reiniget.

§. 638. Das eisenblausaure Kali bildet citronengelbe, durchscheinende, vierseitige Tafeln oder abgestumpfte Säulen, deren einzelne Blättchen biegsam sind; es besitzt einen salzig, süfslich-herben Geschmack; an der Luft ist es beständig, an einem warmen Orte verwittert es, und wird dann blässer und undurchsichtig; in ungefähr 4 Theilen kaltem und 2 Theilen heifsem Wasser, nicht aber in Alkohol ist es löslich; in einer mässigen Hitze verliert es 12,82 Proc. am Gewichte und verwandelt sich in ein weifses Pulver, das nun weder Oxygen noch Hydrogen enthält, und sonach Blaustoffeisen-Kalium ist; sonst schmilzt es auch, und wird später dergestalt zersetzt, dafs das Eisencyanur in Stickstoff und gekohltes Eisen zerfällt, und sonach eine schwarze Masse zurückbleibt, die aus diesem und unverändert gebliebenen Cyankalium besteht, welches sich sonach, wie S. 979 angeführt, bei Behandlung

mit Wasser als blausaures Kali auflöset; besagtes Cyankalium kann dann eine ziemlich grofse Hitze ohne weitere Zersetzung, die selbst unter Luftzutritt langsam erfolgt, aushalten, wo dann dessen Bestandtheile oxydirt werden; durch Chlor und Brom wird es in aufgelöstem Zustande dergestalt zersetzt, dafs sich salzsaures Kali, salzsaures Eisenoxyd, und nach *Gmelin* anderthalbfach Cyaneisenkalium bildet, das dann in rothen Crystallen anschiefst, die Eisenoxydsalze nicht, wohl aber die Oxydulsalze blau fällt. Durch Schmelzen mit Schwefel geht es unter Abscheidung von Eisen (S. 538) in Schwefelblaustoffkalium über. Die wasserhältigen Säuren entwickeln mit Hülfe der Wärme hieraus (S. 527) Blausäure, und blausaures Eisenoxydul oder Eisencyanur — mit etwas Kali vereiniget — nebst dem neugebildeten Kalisalze bleibt zurück; die meisten Metallsalze der 1. und 2. Unterabtheilung zersetzen die Auflösung desselben, und es bilden sich verschieden gefärbte Niederschläge, daher dessen so häufige Anwendung als Reagens (S. 325), und Verwendung, um andere Blaustoffverbindungen darzustellen.

Die Reinheit dieses Salzes ergibt sich aus der blafsgelben Farbe, dafs es sonach mit keinem bläulichten Beschlag versehen sey, und diesen auch mit sehr verdünnter Schwefelsäure übergossen, nicht annehme, sich im Wasser vollständig auflöse, und die Solution weder durch kohlensaures Kali, noch durch salpetersauern Baryt getrübt werde.

§. 639. Unter den weitern salzartigen Verbindungen des Kalis sind pharmaceutisch merkwürdig:

g) Salpetersaures Kali, gewöhnlich Salpeter (*Nitras lixivae*, *Kali nitricum*, *Nitrum*) genannt, welches schon seit sehr langer Zeit bekannt ist, da es in vielen Gegenden auf der Erdoberfläche, in Höhlen, auf Felsen, alten Mauern u. dgl. auswittert, und in einigen Wässern aufgelöst sich befindet, sich überall dort bildet, wo stickstoffhältige organische Substanzen unter Luftzutritt mässiger Feuchtigkeit

Wärme und Beihülfe alkalischer Basen verwesen, worauf sich die künstliche Vermehrung des sich unter diesen Umständen bildenden Plantagensalpeters gründet, der aber bei weitem noch nicht rein ist, sondern andere salpetersaure und auch fremde Salze enthält, sonach in den sogenannten Salpetersiedereyen durch Auslaugen, Zusetzen von kohlensauerm Kali, Abdampfen und mehrmaliges Reinigen des erhaltenen Rohsalpeters in raffinirten Salpeter umgewandelt wird, der sonach Handelswaare, und in dieser Beziehung sowohl seines natürlichen Vorkommens, als dessen Bildung und Gewinnung wegen im 1. Bande S. 235 u. s. f. abgehandelt wurde, demnach nur einiges über die Salpetererzeugung im Allgemeinen erwähnt wird. Das Hauptbedingniss zur Bildung der Salpetersäure ist, dass (S. 367) Stickstoff, wie er eben aus andern Verbindungen ausgeschieden wird, wie dieses der Fall bei langsam fortschreitender Verwesung azothältiger organischer Körper (z. B. der Abfälle von Thieren, Pflanzentheile u. dgl.) ist, mit Oxygen — aus eben diesen Stoffen frey werdend oder aus der zutretenden atmosphärischen Luft — und einer Basis, die entweder Kali, Kalk, Bittererde, und selbst das zu gleicher Zeit sich bildende Ammoniak ist, zusammentrifft, die sich dann vereinigen, und so die Veranlassung zur Erzeugung des natürlichen Salpeters an den verschiedenen Orten und unter den günstigen, oben erwähnten Umständen geben; allein man hat bemerkt, dass selbst an solchen Orten, wo keine dergleichen organische Substanzen verwesen — wie dieß auf Ceylon, in Kreidegebirgen etc. der Fall ist — sich dennoch Salpeter bilden könne, und zwar dadurch, dass der lockere kalk- oder mergelartige Boden nach *Longchamp* lufthältiges Wasser einsaugt, welches dann verdampft, aber durch die eigenthümliche Beschaffenheit des Bodens die Bestandtheile der Luft veranlasst sich zu verbinden, die sonach alle Stickstoff-Oxygenverbindungen bis zur höchsten durchgehen, wo gleichfalls ein salpetersaures Salz efflorescirt; das Kali

kömmt von den verwitterten Steinarten, deren eine grofse Anzahl (siehe 1. B. S. 100) kalihältig ist, das aber zuvor mit der Kieselsäure und Thonerde eine unlösliche Verbindung darstellte, welche durch anhaltenden Einflufs der Luft, Wasser und höhere Temperatur aufgehoben wird, auf welche Weise auch das Kali in die Säfte der Pflanzen gelangt, die unter noch unerforschten Bedingnifsen während ihrer Ausbildung die Veranlassung zur Salpeterbildung geben, welcher sonach oft in reichlicher Menge in den Säften derselben enthalten ist, so im Erdrauch, Dill, Boretsh, Glaskraut, Tabak u. dgl., besonders merkwürdig sind in dieser Hinsicht die Runkelrüben, die auf einem fetten Boden cultivirt, einen Saft geben, der bedeutend salpeterhältig ist.

§. 640. Der käufliche geläuterte Salpeter enthält immer noch schwefel- und salzsaures Kali oder Natron, seltner salpetersauern Kalk und Bittererde oder andere Salze aufgelöst; um ihn zu mehreren pharmaceutischen Präparaten reiner darzustellen, löset man ihn in dem doppelten Gewichte kochendem Wasser auf, seiht die in einem zinnernen Kessel bewirkte Solution heifs durch, und läfst sie in einem steingutenen Gefäfse unter beständigem Umrühren erkalten, wo sich pulveriger, ziemlich reiner Salpeter absetzen, die übrigen Salze aber gröfstentheils nebst noch einem Antheil Salpeter aufgelöst bleiben werden, den man gelegentlich benützen oder weiter reinigen kann; jenen wascht man — nachdem das Ganze auf einen Spitzbeutel gebracht, und die Lauge abgelaufen ist — noch mit etwas kaltem Wasser ab, und verwendet ihn nach dem Trocknen, oder bringt ihn durch neuerliches Auflösen in destillirtem Wasser etc. in regelmässige Form; ganz reinen Salpeter erhält man, wenn die wässerige Solution zuerst mit zugetropftem salpetersauerm Baryt, dann salpetersauerm Silberoxyd, endlich durch reines kohlensaures Kali von allen vorhandenen Salzen befreyt, und die filtrirte Lauge dann abgedampft wird; das erhaltene Salz wird als

gereinigter Salpeter (*Nitrum depuratum*) aufbewahrt.

§. 641. Der Salpeter crystallisirt in ungefärbten, durchsichtigen, 6seitigen, gestreiften, glasglänzenden, zugespitzten Prismen, deren 2 Flächen breiter als die andern sind, hat einen salzig kühlenden Geschmack, bleibt an der Luft unverändert; im Wasser ist er unter Erniederung der Temperatur auflöslich, und braucht hierzu vom erstern 7 Theile kaltes und 2 Theile heifses; einer höhern Temperatur ausgesetzt, schmilzt er, verliert sein in die Zwischenräume eingeschlossenes Wasser; läfst man die fliefsende Masse nun erkalten, so bildet sie eine feste Salzmasse, die ein strahliges Gefüge besitzt, und früher mineralischer Crystall (*Crystallus mineralis*) benannt wurde; stärker erhitzt wird die Salpetersäure zersetzt, es entwickelt sich (S. 334) Sauerstoffgas, während sich immer mindere Stickstoffoxygenverbindungen bilden, bis zuletzt in der Glühhitze nur Kaliumoxyd zurück bleibt. Mit brennbaren Körpern erhitzt, erfolgt die Oxydation derselben und die Zersetzung des Salpeters unter Detonation und Feuererscheinung, demnach derselbe auch ein vorzügliches Mittel ist, Substanzen auf trockenem Wege zu oxydiren; durch mehrere Säuren und andere Stoffe wird er gleichfalls zersetzt und demnach zur Darstellung vieler Präparate, insbesondere auch geeignet, mineralische Körper, mit denen er geglüht wird, gleichsam aufzuschliefsen, und zur weitern Untersuchung geschickt zu machen.

Die Reinheit des Salpeters ergibt sich aus der ungefärbten Beschaffenheit, der vollständigen Auflösung in 2 Theilen heifsem Wasser, dann dafs die Solution weder mit kohlensauerm Kali, noch salpetersauerm Baryt und salpetersauerm Silber getrübt wird.

Der Salpeter mit schwefelsauerm Kali gemengt, wird unter den Namen Salpeterzeltchen oder Salpetertäfelchen, präparirter Salpeter, Prunellensalz (*Nitrum tabulatum seu praeparatum*, *Nitras potassae cum sulfure fusus*, *Lapis Prunellae*) medicinisch verwendet, und nach Vorschrift 1 Pf-

Salpeter in einer eisernen Pfanne geschmolzen, welcher Masse nach und nach 1 Unze Schwefelblumen zugesetzt, dann diese tropfenweise auf ein polirtes Metallblech oder Marmorplatte ausgegossen wird, welches am besten mittelst eines kleinen eisernen Löffels geschieht, der an einer Seite eine kleine Oeffnung hat, durch welche man die öhlartig fliefsende Masse heraustropfen läfst, die nach dem Erstarren halbrunde feste Kügelchen bildet, welche einen salzig bitterlichen Geschmack besitzen, sich im Wasser vollständig auflösen, und sonst wie ein Gemenge oben benannter Salze verhalten.

Nach andern Pharmacopöen varirt das Verhältnifs des Schwefelzusatzes, der beim Zusammenkommen, S. 993 in der Anm. beschrieben, in Schwefelsäure, die sich mit dem Kali verbindet, umgewandelt wird, zwischen $\frac{1}{17}$ bis $\frac{1}{12}$ zum Salpeter; nur nach einigen Angaben wird der geschmolzene Salpeter ohne Schwefelzusatz ausgegossen, wornach sich die Salpeterzeltchen durch den Mangel an schwefelsauerm Kali unterscheiden.

Das salpetrigsaure Kali, durch mittel- oder unmittelbare Verbindung, oder durch eine Zeit lang anhaltendes Schmelzen des Salpeters erhalten, bildet eine farbenlose Salzmasse, die aus der Atmosphäre Feuchtigkeit anzieht, und sich dann höher oxydirt, — In dem sogenannten Spiefsglanzsalpeter (Seite 580) ist salpetrig- nebst schwefelsauerm Kali enthalten.

§. 642. h) Chlorigsaures Kali auch chlorinsaures Kali, nach der ältern Ansicht überoxydirt salzsaures Kali (*Chloris lixivae*, *Kali chloricum*, *Kali muriaticum hyperoxygenatum*) genannt, ist in neuern Zeiten als Arzneymittel angewendet, von *Berthollet* entdeckt, von *Chenevix* und andern Chemikern untersucht, gegenwärtig auch in mehreren Pharmacopöen aufgenommen worden. Um dieses Salz darzustellen, bringt man in eine geräumige tubulirte Retorte ein Gemenge von 8 Theilen Kochsalz und 6 Theilen schwarzem Manganoxyd, legt diese in ein Sandbad und verbindet mit selber eine dreyhalsige Flasche, in den einen Hals kittet man das Sicherheitsrohr, zu dessen Eintauchung in die Flasche etwas Wasser kömmt; in den dritten Hals befestigt man ein weites, starkes, ungleichschenkliges Verbindungsrohr, dessen längerer

Schenkel in eine andere dreyhalsige Flasche zu stehen kömmt, von welcher aber der mittlere Hals ziemlich weit seyn mufs; in den einen Tubus kittet man eine Glasröhre, in welcher sich ein Glasstab befindet, der am untern Ende umgebogen ist, und dessen umgebogen spitziges Ende beinahe einen Zoll tief in die besagte weite Verbindungsröhre reicht, das dazu bestimmt ist, die sich in der Röhre fest setzenden Crystalle los zu machen; in diese Flasche bringt man eine Auflösung von $9\frac{1}{4}$ Theilen gewöhnlichen einfach kohlensauerm Kali in 24 Theilen destillirtem Wasser gemacht, in welcher Lösung, wie es sich von selbst versteht, das Glasrohr so tief als möglich eingetaucht befinden mufs; mit dieser Flasche kann man noch eine dritte zweyhalsige Vorlage in Communication setzen, die man mit Wasser, oder noch besser Kalkmilch (S. 396, b) anfüllen kann. Nachdem die Fugen gehörig vermacht, und die ersten zwey Vorlagen mit Tüchern belegt worden sind, gieſst man durch den Tubulus ein schon früher gemachtes Gemisch von 13 Theilen englischem Vitriolöhl, und eben so viel Wasser, wornach man nach verschlossenem Tubulus gelindes Feuer gibt, und dieses so lange unterhält, als noch Chlorgas entwickelt wird.

Nach geendigter Operation läfst man die mittlere Flasche einige Tage leicht bedeckt an einem kühlen Orte stehen, sammelt dann das unterdessen herauscrystallisirte Salz auf ein Filtrum, verdampft die Flüſsigkeit weiters, und überläfst sie dem Anschieſsen, was man so oft wiederholt, als sich noch ein schuppiges Salz absetzt; sämmtliches auf diese Weise gewonnenes chlorigsaures Kali wird durch nochmaliges Auflösen in dem dreyfachen Gewichte heifsen Wasser und Umcrystallisiren gereinigt, und, Falls es noch salzsaures Kali beygemengt enthielte, durch gleiche Behandlung mit Alkohol rein gemacht.

§. 643. Bey dieser Operation findet folgender Vorgang statt: Wie bekannt entwickelt sich aus dem erhitzten Gemenge von Kochsalz, schwarzen Manganoxyd und

Schwefelsäure (S. 397) Chlor, das in Berührung mit der kohlensauern Kali-Lösung gebracht, von selber zuerst absorbirt wird, darauf erfolgt aber eine partielle Zersetzung des Wassers, so zwar, dafs sich das Oxygen desselben mit einem Antheil Chlor, und zwar Anfangs zu Chloroxyd vereinigt, das mit dem vorhandenen Kali in Verbindung tritt, und so eine eigenthümliche Verbindung (Chlorkali oder Bleichflüfsigkeit genannt) bildet, die eine gelblichte Farbe, den besondern herben Geschmack des Chlor, und die Eigenschaft besitzt, die Pflanzenfarben zu zerstören, während dessen das Hydrogen mit einem Antheil Chlor Salzsäure bildet, die sich gleichfalls mit der nothwendigen Menge Kali vereiniget, und die Kohlensäure des zersetzten Salzes an einen andern Theil desselben in Verbindung tritt, und so doppelt kohlensaures Kali bildet; durch längere Einwirkung des Chlor, und vorzüglich vermög disponirender Verwandtschaft bildet sich chlorige Säure, die dann sich eben so mit dem Kali vereinigt, während dessen durch das absorbirte Chlor die weitere Bildung der eben genannten Säure veranlafst, zugleich aber in diesem Verhältnifs das doppelt kohlensaure Kali zersetzt wird, so, dafs sich die Kohlensäure unter Aufbrausen entwickelt; da nun die chlorige Säure 5 Verhältnifse Sauerstoff enthält, so müssen 5 Verhältnifse Salzsäure gebildet werden, wornach man in diesem Falle immer mehr salz- als chlorigsaures Kali erhalten wird. Nach *Berzelius* (dessen Chemie 1. Theil S. 510) erfolgt keine Wasserzersetzung, sondern das Kali tritt seinen Sauerstoff an den verhältnifsmässigen Antheil Chlor ab, das zuerst in Chloroxyd (oder chlorige Säure S. 401 Anm.) und dann erst, wenn hierdurch der Kaligehalt bis zu einem gewissen Grade gesättiget ist, in die höhere Oxydationsstufe übergeht, während sich Chlorkalium (S. 963) bildet *); wegen der langsamen Einwir-

*) Manchmal erscheint das Salz roth, von gebildeter und mit übergegangener Mangansäure oder Manganchlorid.

kung des absorbirten Chlors auf das Kalisalz ist es nöthig, das Ganze längere Zeit stehen zu lassen, wo sich dann die Menge des chlorigsauern Kali vermehrt. Ist die Lösung des kohlensauern Kali zu viel verdünnt, so wird sich wegen verminderter Verwandtschaftsstärke, vorzüglich nur Chloroxyd-Kali, Lavellisches Wasser, kalihältige Bleichflüfsigkeit bilden, die wie gesagt, Pflanzenfarben bleicht, durch Abdampfen viel Sauerstoffgas entwickelt, und eine veränderliche Menge chlorigsaures Kali, nebst einer besondern salzartigen Verbindung zurück läfst, die den Alkohol in eine eigene ätherische Flüfsigkeit verwandelt. Die nach dem Herauscrystallisiren der in Rede stehenden Verbindung zurückbleibende Lauge enthält gewöhnlich noch etwas chlorig- mit kohlen- und salzsauerm Kali vermengt, das nur durch öfteres Umcrystallisiren benützt werden kann; bei einer nicht hinlänglich mit Chlor gesättigten Lauge wird während dem Abdampfen Sauerstoffgas entweichen.

Nach der ältern Ansicht über die Salzsäure findet folgender Vorgang statt: Die mit Hülfe der Schwefelsäure und des schwarzen Manganoxydes aus dem Kochsalze (S. 398) ausgeschiedene oxydirte Salzsäure erleidet in Berührung der Kalilösung eine Zersetzung, indem nämlich ein Theil dem andern Sauerstoff abgibt, wodurch dieser in hyperoxydirte, jener aber in gemeine Salzsäure umgewandelt wird, die mit dem Kali nun in Verbindung gehen, und so zwey besondere Salze liefern.

§. 644. Das chlorigsaure Kali crystallisirt in durchsichtigen, perlmutterglänzenden, 4 und 6seitigen geschobenen Tafeln oder Blättchen, die einen salzig kühlenden Geschmack besitzen, an der Luft unverändert bleiben, sich in 16 Theilen kaltem, und $2\frac{1}{2}$ Theilen kochendem Wasser auflösen, in der Hitze schmelzen, viel Sauerstoffgas (S. 333) entwickeln, und sich in Chlorkalium (S. 963) verwandeln; schnell gerieben phosphorescirt dieses Salz unter Prasseln; mit brennbaren Körpern zu-

sammengerieben, geschlagen oder erhitzt wird es mit heftigem Knalle und Feuererscheinung zersetzt, dasselbe erfolgt durch concentrirte Schwefelsäure, durch Salzsäure wird Euchlorin (S. 400) ausgeschieden.

Die Reinheit dieses Salzes ergibt sich aus den angeführten Eigenschaften, vorzüglich dafs es erhitzt nur reines Sauerstoffgas entwickelt, dafs die Lösung desselben nicht alkalisch reagirt, und mit Silberauflösung keinen Niederschlag gibt. — Die preufsische Pharmacopöe läfst das im Handel vorkommende Salz in 3 Theilen heifsem Wasser auflösen, die Auflösung filtriren und crystallisiren, welche Crystalle von den etwa abgesetzten andern Crystallen ausgesucht, abgewaschen und als *Kali chloricum depuratum* aufbewahrt werden.

§. 645. i) Schwefelsaures Kali und zwar:

α) Einfach schwefelsaures Kali, auch Doppelsalz, *Glasers* Polychrestsalz, vitriolisirter Weinstein (*Sulfas lixivae*, *Kali sulfuricum*, *Sulfas potassae*, *Potassa sulfurica*, *Arcanum duplicatum*, *Sal polychrestum Glaseri*, *Tartarus vitriolatus*, *Sal de duobus*, *Panacea holsatica seu Holsteniana*) genannt, wurde zuerst von *Oswald Kroll* unter dem Namen *Specificum purgans* beschrieben und durch Sättigung des kohlensauern Kalis mittelst Schwefelsäure dargestellt, was auch nach mehreren Pharmacopöen angegeben ist; später hatte man es auf verschiedenen Wegen dargestellt *) und mit besondern

*) Polychrestsalz, wurde nämlich die durch Verpuffen und Glühen von gleichen Theilen Salpeter und Schwefel erhaltene Verbindung der Schwefelsäure mit Kali, vitriolisirter Weinstein abergenannt, wenn man das aus dem Weinstein erhaltene kohlensaure Kali mit Schwefelsäure oder mit Eisenvitriol zersetzte; *Sal absinthi medius* und ähnliche sogenannte Mittelsalze von Tausendguldenkraut, Kardusbenedict u. a. m. aber, wenn man das aus dem Wermuth etc. erhaltene Salz mit gleichen Theilen Schwefel so lange calcinirte, bis die Masse weifs wurde, diese dann auflöste und crystallisirte, welche wohl auch schwefligsaures Kali ent-

Namen belegt, bis durch *Kirwan*, *Bucholz* etc. die nähere Untersuchung desselben geschah; in der Natur kömmt es zum Theil als Begleiter des Kochsalzes, als Bestandtheil mehrerer Mineralien, in vulkanischen Producten, wie auch in den Pflanzensäften, daher in der Pottasche und im rohen Salpeter, endlich in thierischen Absonderungen, vorzüglich im Urine vor; durch die Kunst erhält man es bei vielen Operationen als Nebenproduct, so bei Zersetzung der schwefelsauern Metallsalze (S. 698 und S. 770), des Alauns oder Glaubersalzes, durch reines oder kohlensaures Kali, bei Darstellung der Magnesia, des Pariserblaues (S. 797), des Mitisgrün, der Salpeter- und der concentrirten Essigsäure, des Salpeteräthergeistes, bei Zersetzung des Schwerspathes durch kohlensaures Kali u. a. m., daher auch dieses Salz häufig aus den chemischen Fabriken in Handel gebracht wird, aber nicht immer von gehöriger Reinheit ist, sondern oft erdige oder metallische Substanzen z. B. Kupfer, Eisen, Zink und andere schädliche Beimengungen enthält, demnach dasselbe nicht ohne weitere Untersuchung und Reinigung angewendet werden darf. Nach Vorschrift ist der Rückstand bei Darstellung der Salpetersäure *) folgender Behandlung zu unterwerfen: Man löset ihn nämlich in hinreichender Menge Wasser durch Kochen in einem steingutenen Gefäfse auf, und setzt nun so lange kohlensauern Kalk zu, bis der im selben vorhandene Ueberschufs an Schwefelsäure neutralisirt ist, demnach kein Aufbrausen mehr erfolgt, und das blaue Lakmuspapier nicht mehr verändert wird, worauf man die Lauge filtrirt, in einem steingutenen oder porzellane-

halten konnte. Duplicatsalz wurde der bei Darstellung der Salpetersäure gewonnene Rückstand genannt.

*) Die bei Darstellung der Magnesia erhaltene Duplicatsalzlösung ist zu verdünnt, als dafs sich die Abdampfung auszahlen würde, und jenes bei Zersetzung des Eisen-, Zinkvitriols etc. ist nicht rein.

nen Gefäfse bis zur Erscheinung einer Salzhaut abdampft, dann das nach dem Erkalten aus selber abgeschiedene Salz abwäscht, trocknet und aufbewahrt.

Die übrigen Pharmacopöen lassen das auf besagte Weise als Rückstand gewonnene oder im Handel vorkommende Salz dergestalt reinigen, dafs man es in heifsem Wasser auflöset, mit kohlensauerm Kali die Säure abstumpft, und dann wie angegeben verfährt; da das kohlensaure um vieles höher im Preise steht, als das schwefelsaure Kali, so ist die Abstumpfung mittelst Kreide nur in pecuniärer Hinsicht vorzuziehen, sonst würde man, wie es sich von selbst versteht, mehr schwefelsaures Kali erhalten. War die Salzmasse nicht einer stärkern Hitze ausgesetzt, so kann sie wohl auch etwas Salpeter enthalten; übrigens werden durch Zusatz des kohlensauern Kalis die im käuflichen Salze etwa vorhandenen erdigen und metallischen Salze zerlegt und dasselbe so gereiniget, welch letztere aber am besten durch zugetropfte Schwefelleberauflösung entfernt werden; enthält es andere, besonders färbende Theile, Salpeter etc. so mufs es vor der besagten Reinigung auch einer Glühhitze ausgesetzt werden.

§. 646. Das schwefelsaure Kali crystallisirt in ungefärbten, durchsichtigen, stark glasglänzenden, kurzen, 4 bis 6seitigen Prismen mit pyramidalischen Zuspitzungen, die oft auch doppelte Pyramiden und eine zusammenhängend krustenartige Salzmasse bilden, geruchlos sind, aber einen salzig bittern Geschmak besitzen, sonst luftbeständig, in 16 Theilen kaltem und 5 Theilen heifsem Wasser, in Alkohol gar nicht löslich sind; in der Hitze verknistert es, und schmilzt erst in starker Rothglühhitze, ohne eine Veränderung zu erleiden; durch Glühen mit Kohle, durch Baryt und mehrere Salze wird es vermög doppelter Wahlverwandtschaft zersetzt.

Die Reinheit dieses Salzes ergibt sich aus der weifsen Farbe, völligen Auflöslichkeit im Wasser, dafs die Auflösung weder

sauer noch alkalisch reagirt, dann weder mit kohlensauerm, schwefelwasserstoffsauerm noch eisenblausauerm Kali einen Niederschlag geben darf.

β) Doppelt schwefelsaures Kali, saures schwefelsaures Kali (*Bisulfas lixivae seu kalicus*, *Kali sulfuricum acidum*, *Kali bisulfuricum*). Diese Verbindung war früher unter dem Namen philosophisches Goldsalz (*Sal auri philosophicum*) als Arzneymittel verkauft, und von den Arcanisten in kleinen Fläschchen in Handel gebracht worden. Man erhält es durch die Kunst, wenn man Salpeter mit dem doppelten Verhältnifs Vitriolöhl (S. 372) einer Destillation unterwirft, sonst auch wenn man 12 Theile pulvertes schwefelsaures Kali in einer Porzellänschale mit 1 Theilen Schwefelsäurehydrat, vorher mit dem 4fachen Gewichte Wasser verdünnt, übergiefst, bis zur Auflösung des erstern erhitzt, und entweder bis zum Crystallisationspuncte oder zur Trockenheit abdampft.

Bei der gewöhnlichen Salpetersäure-Bereitung bleibt blofs ein Gemenge von einfach und doppelt, oder nach *Phillips* anderthalbfach schwefelsauerm Kali zurück.

§. 647. Dieses Salz crystallisirt in kleinen, schiefen, rhombischen, seidenglänzenden Nadeln, die einen sehr stark sauern Geschmack besitzen, an der Luft effloresciren, sich in 2 Theilen kaltem und noch leichter in heifsem Wasser auflösen; in der Hitze schmilzt es, verliert sein Wasser und fliefst wie Oehl, stärker erhitzt, verliert es den 2. Antheil Säure zum Theil im zersetzten Zustande, und die einfache Verbindung bleibt zurück.

Gegenwärtig wird dieses Salz zur Darstellung der Essigsäure, zur Chlorausscheidung (S. 914), wie auch zu mehrerm andern Gebrauche in der Chemie verwendet.

k) Auch beim Kali unterscheidet man 3 Verbindungen mit Kohlensäure, nämlich:

α) Einfach kohlensaures, sonst auch basisch kohlensaures Kali, vegetabili-

sches Laugensalz, mildes Pflanzenalkali (*Carbonas lixivae alcalinus*, *Carbonas potassae*, *Kali (sub-) carbonicum*, *Alcali vegetabile mite*) genannt, kömmt als solches in der Natur nicht vor, ist aber ein Product des Verbrennens der Pflanzen *) mit Ausnahme jener im und nahe am Meere vorfindender Gewächse, die vorzüglich Soda liefern. — In den Pflanzen ist das Kali an vegetabilische und mehrere mineralische Säuren gebunden; jene werden sämmtlich, unter letzteren vorzüglich die Salpetersäure (S. 957) zersetzt, wofür dann das Kali Kohlensäure aufnimmt, und so sammt den andern salzigen, erdigen und oxydirt metallischen Substanzen als Asche zurückbleibt, die sonach aus mehreren löslichen und unlöslichen Verbindungen besteht; jedoch ist der Gehalt an kohlensauerm Kali und so auch an andern Salzen, nach Beschaffenheit der Pflanzen und andern Umständen verschieden; so gibt z. B. eine Asche, die längere Zeit einer heftigen Hitze ausgesetzt war, nicht ihren ganzen Kaligehalt an das Wasser ab, weil selbes mit den erdigen Substanzen zusammen schmolz; durch längeres Aussetzen an die Luft wird diese Verbindung aufgehoben und wieder kohlensaures Kali gebildet. Wird die Asche mit Wasser ausgelaugt, die Auflösung abgedampft, zur Trockenheit gebracht, die erhaltene Salzmasse calcinirt, so erhält man den im Handel unter dem Namen Pottasche (*Cineres clavellati*) vorkommenden Artikel, wovon als Waare im 2. Bande S. 622 u. s. f. die Rede war).

Die käufliche Pottasche enthält sonach nicht allein kohlensaures Kali, sondern auch andere Salze, besonders salz-, schwefel-, kiesel- und mangansaures Kali,

*) Früher hatte man mehrere Pflanzen, wie z. B. Wermuth, Ginster, Tausendguldenkraut, Bohnenstengel u. dgl. absichtlich verbrannt, und das aus der Asche ausgelaugte Salz unter besonderen Namen, als *Sal absinthi*, *genistae*, *stipitum fabarum*, *Centauri minoris* u. s. w. in den Officinen vorräthig gehalten.

häufig auch Eisenoxyd und Thonerde, die vom Kali aufgenommen wurden, demnach der eigentliche Werth derselben nur im Verhältniss des Gehaltes an kohlensauerm Kali steht, was auf die im 2. Bande S. 624 angeführte Art ermittelt wird.

Um nun ein zu mehreren pharmaceutischen Präparaten anwendbares kohlensaures Kali zu erhalten, unterwirft man die im Handel vorkommende Pottasche einer Reinigung, und zwar folgendermassen: Man bringt selbe, früher zu einem gröblichen Pulver zerstossen, in ein steingutenes Gefäss, übergiefst sie mit gleichen Theilen kaltem destillirten oder sonst reinem Wasser, und läfst Alles unter öfterm Umrühren 24 Stunden stehen, wornach man die Lauge abgiefst, den Rückstand noch mit etwas Wasser auswäscht, sämmtliche Fluida durch ein früher genäfstes Filtrum filtrirt, wozu man sie der leichtern Operation wegen früher mit dem gleichen Gewichte destillirtem Wasser verdünnen kann; die filtrirte Lauge wird nun in einem blanken eisernen Gefäfse bis zur staubigen Trockenheit, sonach zuletzt unter beständigem Umrühren abgedampft, und dann in diesem Zustande, oder wenn man die letzten Antheile Wasser entfernen, und so auch die färbenden oder aufgenommenen extractiven Theile zerstören will, nachdem das Salzpulver in einem eisernen Tiegel durchgeglüht wurde, unter den Namen *Cineres clavellati depurati*, *Sal cinerum clavellatorum depuratus*, *Kali carbonicum e cineribus clavellatis* aufbewahrt.

Der Zweck dieses Verfahrens, das auch von mehreren Pharmacopöen aufgenommen wurde, ist, dafs durch diese Wassermenge vorzugsweise das kohlensaure Kali und verhältnifsmässig weniger von den andern Salzen aufgenommen werde; würde man sonach von selbem eine gröfsere Quantität, besonders heifses Wasser anwenden, und längere Zeit darüber stehen lassen, so möchte solches, diesem gemäfs auch mehr von besagten Beimengungen aufnehmen. Der unlösliche Theil der Pottasche enthält zwar noch einen Antheil kohlensaures Kali, den man auf nachfolgend beschriebene Weise noch gewinnen oder zur Neutralisation des säuerlichen Rückstandes der Salpetersäure (S. 995) verwenden

kann. Mehrere Pharmacopöen, insbesondere die preufsische, bayerische u. a. lassen die Reinigung der Pottasche folgendermassen vornehmen:

Die Pottasche werde in 2 bis 3 Theilen heifsem Wasser aufgelöst, die Auflösung filtrirt, und bis zur Erscheinung eines Salzhäutchens abgedampft; nun lasse man Alles einige Tage an einem kühlen Orte ruhig stehen, gieſse darauf die Lauge von den abgesetzten Crystallen ab, und bringe sie zur Trockenheit, welches Salz in gleichen Theilen kaltem Wasser aufgelöst, das neuerlich filtrirte Fluidum — das man wenn nöthig, neuerdings absetzen lassen kann — bei gelinder Wärme verdunstet, und das nun erhaltene Salz in gut verstopften Gefäſsen aufbewahrt wird.

Durch diese Behandlung beabsichtiget man die Abscheidung der fremden Salze, welche sich crystallisirt absondern, während das kohlensaure Kali als schwer crystallisirbar noch aufgelöst bleibt; das so erhaltene kohlensaure Kali ist nun von dem salz- und schwefelsauerm Kali ziemlich befreyt, enthält aber oft viel kieselsaures Kali — wenn nämlich während dem Calciniren der Pottasche Sand zugesetzt wurde — um diese Verbindung zu zersetzen, löset man das bereits gereinigte Salz in gleichen Theilen Wasser auf, und stellt die Flüſsigkeit in flachen Gefäſsen in einen Keller oder an sonst kohlensäurehältige Orte, am Boden des Laboratoriums u. dgl., oder leitet etwas Kohlensäure ein, und läſst Alles längere Zeit — mehrere Wochen — stehen, wo die Kiesel- durch die Kohlensäure verdrängt, sich abscheidet; sollte sich hierbei auch doppelt kohlensaures Kali absetzen, das am Geschmack zu erkennen ist, so kann dieses abgesondert, abgewaschen und weiter verwendet werden; die, wenn nöthig, mit Wasser verdünnte und durchgeseihte oder filtrirte Lauge wird dann wie angegeben zur Trockenheit gebracht. — Mehrere Pharmacopöen lassen die käufliche Pottasche vor der Reinigung glühen, was aber im Grunde zwecklos und nur in den angegebenen Fällen nöthig ist.

§. 647. Um sich zur Darstellung chemisch pharmaceutischer Präparate ein reines kohlensaures Kali zu verschaffen, verfährt man nach Vorschrift des neuen österr. Dispensatoriums folgendermassen: Eine beliebige Menge roher Weinstein wird in einem eisernen Tiegel bis zur Weiſse gebrannt, die zurückbleibende Masse in einer hinreichenden Menge kaltem Wasser aufgelöset,

die Lauge durch Löschpapier filtrirt, und in einem geräumigen gläsernen oder steingutenen Gefäfse der atmosphärischen Luft ausgesetzt, bis sie weiter nicht mehr getrübt wird, worauf man die Lauge nochmals filtrirt, und in einem gut gereinigten eisernen oder silbernen Gefäfse bis zur vollkommenen Trockenheit abdampft.

Zu bemerken ist:

a) Da der rohe Weinstein viel unreiner ist, und bei dessen Glühen, wie S. 978 angegeben, sich oft Blaustoffkalium bildet, so erscheint die Anwendung von gereinigtem Weinstein zweckmässiger.

b) Der eiserne Tiegel, den man zu dieser Operation nimmt, darf nicht über drey Viertel seines Inhaltes mit dem zerstossenen Weinsteine angefüllt, und nur leicht bedeckt, der Ofen mufs unter einen gut ziehenden Schornstein gestellt werden, damit man von den sich entwickelnden unangenehm riechenden Dämpfen nicht belästiget ist.

c) Das Feuer wird allmälig vermehrt und so lange unterhalten, bis weder Rauch noch Flamme mehr zum Vorschein kommen und der Inhalt ganz weifs geworden ist.

d) Die zurückbleibende Masse nimmt man heifs heraus, stofst sie nach dem Erkalten zu Pulver, und übergiefst dieses mit 6 bis 8 Theilen reinem oder besser destillirtem Wasser in einem irdenen glasirten oder steingutenen Gefäfse, läfst dann Alles durch 4 Stunden unter öfterm Umrühren stehen, giefst das Klare von den unauflöslichen Theilen ab, und setzt dieses, wie erwähnt, der Atmosphäre aus.

e) Sollte das erhaltene Salz nicht ganz weifs und rein seyn, so mufs es nochmals in dem eisernen Gefäfse geglüht, aufgelöst, filtrirt und wieder abgedampft werden, und zwar wie schon erwähnt, gegen das Ende unter fortwährendem Umrühren mit einer eisernen Spatel, um die Salzbrocken zu zerkleinern. Die Aufbewahrung geschieht, wie bereits angegeben, in wohl zu verschliefsenden Flaschen, als *Carbonas kalicus e tartaro*, *Kali carbonicum e tartaro*, *Sal tartari*, *Carbonas Kali purum*.

§. 648. Erklärung. Wird der aus Kali und Weinsteinsäure bestehende Weinstein einer Glühhitze ausgesetzt, so zersetzt sich besagte Säure, indem deren Bestand-

theile andere Verbindungen eingehen, und demnach brenzliche Weinsteinsäure, Oehl, Gasarten und darunter Kohlensäure bilden, welch letztere zum Theil an das Kali übergeht, während die übrigen Producte *) entweichen und den unangenehm riechenden Dampf verursachen. Da aber der Weinstein, besonders der rohe immer einige andere Substanzen, vorzüglich Kalk, Thon und Kieselerde, oft auch Eisen beigemengt hat, die zum Theil vom Kali aufgenommen werden, so erscheint die Aussetzung der Lauge an die Luft nothwendig, um diese Stoffe wieder abzuscheiden. Um nicht noch mehr Erden mit dem Kali zu verbinden, darf das Glühen des Weinsteines nicht in irdenen, sondern nur in eisernen Tiegeln unternommen werden.

In Ermanglung besagter eiserner Tiegel kann man auch folgendermassen verfahren: Man vermenge 2 Theile Weinstein, 1 Theil Salpeter, beide gepulvert genau zusammen, füllt diese zu ½ Pf. in Tüten von starkem Papier, die man, um das schnelle Verbrennen zu verhindern, mit kohlensaurer Kaliauflösung tränken kann, bringt diese, gehörig vermacht, in einen Windofen zwischen Kohlen — oder in einen Tiegel — die man allmälig ins Glühen bringt, und so lange darin unterhält, bis kein Rauch und Flamme aus besagtem Gemenge mehr aufsteigt, wornach man Alles erkalten läfst, die zusammengebackene Masse durch Abblasen von der Asche befreyt, im Wasser auflöset u. s. w.; auch kann man besagtes Gemenge — und zwar wenn man ein reines Präparat haben will — von gereinig-

*) Früher (Disp. austr. 1780) hatte man den rohen Weinstein in irdenen oder beschlagenen gläsernen Retorten einer trockenen Destillation unterworfen, wo man in der angebrachten Vorlage flüfsige brandige Weinsteinsäure, Weinsteingeist (*Spiritus tartari*) genannt, dann brandiges Weinsteinöhl (*Oleum tartari foetidum*) erhielt, und eine schwarze Masse im Rückstande blieb (S. 1002 Anm.), die nach dem Auslaugen das sogenannte Weinsteinsalz (*Sal tartari*) liefert.

tem Weinstein und Salpeter in einer früher zum Glühen erhitzten eisernen Pfanne portionenweise eintragen, und die verpuffte Masse, wie vorbesagt, behandeln. Beim Glühen der benannten 2 Salze geben die Säuren derselben gegenseitig Bestandtheile ab, sonach die Zersetzung leichter erfolgt, welche Producte gasförmig entweichen, und nur ein Theil Kohlensäure, mit dem Kali beider Salze in Verbindung gehend, zurück bleibt."

§. 649. Die andern Pharmacopöen lassen gleichfalls Weinstein, und zwar entweder rohen oder gereinigten, mit oder ohne Zusatz von — halben oder gleichem Gewichte *) — Salpeter bereiten; nach dem französischen und sardinischen Dispensatorium soll auch aus dem Salpeter kohlensaures Kali dergestalt bereitet werden, dafs man solches in einem eisernen Gefäfse schmilzt, und nach und nach gröbliches Kohlenpulver einträgt, bis keine Verpuffung mehr statt findet, die Masse dann noch glüht, nach dem Erkalten in Wasser auslaugt, u. s. w. welches Salz man früher fixen Salpeter (*Nitrum fixum*) nannte. Jedoch kann das aus dieser und so auch aus dem Weinsteine erhaltene kohlensaure Kali noch fremde Salze, insbesondere aus letzterm schwefelsaures Kali — vom Schwefeln des Weines etc. herrührend — vom erstern salzsaures Kali, und war die Kohle nicht ganz rein (S. 505), noch andere Salze etc. enthalten; will man sonach ganz chemisch reines kohlensaures Kali haben, so wird das aus einem dieser beiden erhaltene Kalisalz im Wasser aufgelöst, mit Essigsäure neutralisirt, dann die schwefelsauern Salze durch

*) Verpufft man gleiche Theile Salpeter und Weinstein, so bleibt nur kohlensaures Kali — weifser Flufs (*Fluor albus*) genannt — wenn aber 2 Theile oder mehr Weinstein genommen wird, dieses mit Kohle gemengt — schwarzer Flufs (*Fluor niger*) genannt — zurück, deren, besonders des letztern schon mehrmals (S. 558) gedacht wurde, die auch in technischer Hinsicht als Schmelz-, letzterer auch als Reductionsmittel verwendet werden.

salpetersauern Baryt, die salzsauern Salze durch salpetersaures Silber zersetzt, die Flüfsigkeit dann abgedampft, das trockene Salz in einen bereits zum Glühen erhitzten silbernen oder eisernen Tiegel eingetragen, die nach Zerstörung aller Säure zurückbleibende Masse mit Wasser ausgelaugt u. s. w.

§. 650. Das einfach kohlensaure Kali bildet, auf die gewöhnliche Art erhalten, ein weifses salziges Pulver, welches einen stark laugenhaften Geschmack und alkalische Reaction besitzt, an der Luft schnell Feuchtigkeit anzieht und zerfliefst, sich in gleichem Gewichte kaltem, und noch leichter in heifsem Wasser auflöset, aus welch letzterer gesättigten Lauge es während dem langsamen Erkalten in langen rhombischen, aber leicht wieder zerfliefslichen Crystallen anschiefst, in der Rothglühhitze schmilzt, ohne eine Veränderung zu erleiden, und nur wenn es in diesem Zustande mit Wasserdämpfen in Berührung kömmt, Kohlensäure abgibt; sonst wird es durch die meisten Säuren, durch Kalk (S. 957), Baryt und Strontian, dann durch Salze auf nassem und trockenem Wege vermög doppelter Wahlverwandtschaft zerlegt, und demnach auch häufig angewendet, um andere Verbindungen aufzuheben, Niederschläge hervorzubringen etc.

Die Reinheit dieses Salzes ergibt sich aus der ganz weifsen Farbe, trockenen Beschaffenheit, leichten Auflöslichkeit in gleichen Theilen kaltem destillirtem Wasser, ferner dafs die Auflösung, mit reiner Salpetersäure neutralisirt, keine Trübung gibt, welches sonst Kieselsäure anzeigen würde, endlich darf die neutralisirte Auflösung weder mit salpetersauerm Baryt, noch salpetersaurer Silbersolution einen, oder doch nur unbedeutenden Niederschlag geben, weil sonst der Gehalt an schwefel- und salzsauern Salzen nicht unbedeutend wäre; nicht minder soll eine etwas säuerliche Probe, mit schwefelsauerm Eisenoxydul versetzt, die Flüfsigkeit nicht blau machen, sonst wäre das Salz mit Cyankalium verunreiniget gewesen; eine Trübung durch Ammoniak in der neutralisirten Flüfsigkeit zeigt Thonerde, zugetropfter salzsaurer Kalk aber Phosphorsäure an, welch letztere sowohl in der Asche, als im Weinstein oft vorkömmt.

Die Auflösung dieses Salzes macht ein besonderes officinelles Präparat unter den Namen kohlensaure Kaliflüfsigkeit, Weinsteinsalzsolution, zerflossenes Weinsteinsalz, Weinsteinöhl (*Carbonas lixivae solutus*, *Liquor carbonatis kalici*, *Liquor kali carbonici*, *Oleum tartari per deliquium*, *Liquor nitri fixi*, *seu salis tartari*) aus, welches man sich früher dadurch bereitete, dafs man das trockene Salz in einem leinenen Sack eingebunden, an einem feuchten Orte aufgehängt, dem Zerfliefsen überliefs, und das in untergesetzten Gefäfsen angesammelte Fluidum aufbewahrte; jetzt wird solches durch unmittelbares Auflösen von 1 Theil einfach kohlensauerm Kali in 2 Theilen destillirtem Wasser bereitet, und die Auflösung filtrirt. Beide Flüfsigkeiten können aufser der ungleich angezogenen Wassermenge noch in so fern verschieden seyn, dafs das auf erst beschriebene Weise erhaltene Fluidum anderthalbfach kohlensaures Kali, durch Anziehen von Kohlensäure, aus der umgebenden Atmosphäre entstanden, enthält. Die meisten Dispensatorien lassen dieses Präparat auf gleiche Weise bereiten, nur einige derselben geben 3 — 4, andere auch nur gleiche Theile Wasser zur Auflösung des trockenen Salzes an.

Die Flüfsigkeit ist wasserhell, etwas öhlartig, fühlt sich fettig an, besitzt den salzig laugenhaften Geschmack der trockenen Verbindung, ein spec. Gew. von 1,215, und wenn man ganz trockenes Salz genommen hatte, auch 1,300 und selbst darüber; sonst verhält es sich wie jenes, und mufs auch diese Proben der Reinheit aushalten.

β) Das anderthalbfach kohlensaure Kali bildet sich bei unvollständiger Neutralisation des einfach kohlensauern Salzes, oder wenn die dritte Verbindung erhitzt wird; es crystallisirt schwer, weil es an der Luft Feuchtigkeit anzieht, besitzt einen minder salzig alkalinischen Geschmack, als die vorige Verbindung

und ist auch im Wasser etwas schwerer, nicht aber im Weingeist löslich.

§. 651. γ) Doppelt kohlensaures Kali, saures oder auch neutrales kohlensaures Kali, vollkommen kohlensaures Kali, Kalibicarbonat (*Bicarbonas lixivae*, *Carbonas lixivae acidulus*, *Carbonas potassae completum*, *Kali carbonicum neutralisatum seu acidulum*, *Kali bicarbonicum*, *Deutocarbonas potassii*). Dasselbe wird erhalten, indem man eine Auflösung von 1 Theil des einfach kohlensauern Kali in 2 Theilen Wasser bewirkt, kohlensaures Gas wie beim doppelt kohlensauern Natron angegeben, hinein leitet, oder die Auflösung in einer grofsen Flasche mit Kohlensäure schüttelt, oder auf das halbzerflossene Salz hinlänglich Kohlensäure einwirken läfst, auch wenn die concentrirte Lösung desselben mit dem halben Gewichte zerriebenen kohlensauern Ammoniak vermengt, im Wasserbade zur Vertreibung des Ammoniaks ganz gelinde erhitzt, das sonach gleichfalls die Kohlensäure an das einfache Salz abgibt, welches dann dem freywilligen Crystallisiren überlassen wird; oder man erhitzt die concentrirte Auflösung des einfach kohlensauern Kali in einem steingutenen Gefäfse ganz gelinde, und setzt ihr behutsam concentrirte Essigsäure in ganz kleinen Quantitäten nach und nach zu, bis man ein Aufbrausen wahrnimmt, wornach man das Ganze dem ruhigen Erkalten überläfst; nach einiger Zeit bemerkt man Crystalle, die obenbenanntes Salz sind, denn durch behutsames Zusetzen von Essigsäure wirft sich die von einem Theil Kali frey werdende Kohlensäure an den noch unverändert gebliebenen Theil einfach kohlensaures Kali, demnach zwey Salze, nämlich essig- und doppelt kohlensaures Kali gebildet werden, wovon nur letzteres herauscrystallisirt; durch Ausziehen mit Weingeist läfst sich die Absonderung beider vollständig bewirken, demnach die Auflösung auf essigsaures Kali benützt werden, und auch der Alkohol wieder gewonnen werden kann.

Dieses Präparat bildet in seinem crystallisirten Zustande rhomboidalische Prismen mit zugeschärften Endflächen, hat einen mild salzigen, nur wenig laugenhaften Geschmack, ist luftbeständig, in ungefähr 4 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich, in heifsem Wasser aufgelöst, bildet sich anderthalbfach, einer stärkern Hitze ausgesetzt, unter Entweichung von Kohlensäure aber einfach kohlensaures Kali.

Die gehörige Beschaffenheit dieses Salzes ergibt sich aus dem ungefärbten Zustande dafs es an der Luft trocken bleibt, die Auflösung vollständig erfolge — was sonst Kieselsäure wäre — und diese mit der Quecksilber-Aetzsublimatsolution nur einen weifsen, aber keinen gelben Niederschlag bildet, und die Bittersalzsolution nicht trüben darf, weil es sonst nicht vollkommen mit Kohlensäure gesättiget wäre, sonst mufs es die Probe der Reinheit des einfach kohlensauern Kalis aushalten.

§.652. k) Kieselsaures Kali. Beide Stoffe verbinden sich in mehreren Verhältnifsen; schmilzt man einen Theil der gepulverten Kieselsäure mit drey bis vier Theilen Kali zusammen, so erhält man eine glasähnliche, im Wasser vollkommen lösliche Masse, die man Kieselfeuchtigkeit heifst, aus welcher durch Säuren die Kieselsäure als Hydrat (S. 556) gefällt wird. Mit vorwaltender Kieselsäure wird Glas gebildet, das aber keineswegs eine reine Verbindung beider Substanzen ist, sondern selbes enthält auch Kalk, Thonerde und Metalloxyde; in neuern Zeiten nimmt man jedoch häufig Soda statt der Pottasche, oder schmilzt Glaubersalz mit Kieselsäure, welch letztere die Schwefelsäure des erstern austreibt, oder man setzt der Glasmasse Kochsalz zu, wodurch auch Natronglas gebildet und salzsaures Kali in der Glasgalle abgeschieden wird. Aufser den wesentlichen Ingredienzien wird noch schwarzes Manganoxyd (Glasseife), um die grünlichte Farbe zu vernichten, weifser Arsenik und Salpeter, um brennbare, die Glasmasse sonst färbende Substanzen zu oxydiren und abzuscheiden, dann Bleyoxyd zugesetzt, um die Glasmasse leichtfliefsender und gleichförmiger zu

machen. Eine Hauptsache ist, dafs das fertige Glas nur langsam abkühle, widrigenfalls die äufseren Flächen desselben sich schneller zusammen ziehen würden, als die innere Masse, wodurch eine Art Spannung zwischen den Glastheilchen hervorgebracht wird, die zur Folge hat, dafs diese Theile durch einen schnellen Wechsel der Temperatur ungleich ausgedehnt werden, und somit das Glasgefäfs Sprünge bekömmt. Um diesen Fehler zu verbessern, kann man alle zum Filtriren, Abrauchen etc. bestimmten Glasgefäfse in einen Kessel auf Stroh stellen, diesen mit Wasser anfüllen, selbes nach und nach bis zum Sieden erhitzen, dann ihn bedeckt ruhig hinstellen; will man, dafs diese Gefäfse einen gröfsern Wechsel der Temperatur ertragen sollen, so füllt man den Kessel mit Kochsalzlösung an.

Ein gutes Glas mufs vollkommen durchsichtig, ohne Streifen, Wellen, oder Sandtheilchen seyn, hell klingen, längere Zeit der Luft ausgesetzt, nicht matt und undurchsichtig, wie auch nicht trübe werden, wenn man gemeines Wasser, dann Königswasser darin einigemal einkocht, noch darf es sich darnach in Blättchen ablösen lassen; — Glas mit dünnen glatten Wänden ist jedenfalls vorzuziehen, da es sich gleichförmiger ausdehnt und zusammenzieht.

Eine dritte Verbindung der Kieselsäure mit Kali ist das von *Fuchs* so benannte Wasserglas, welches man durch Auflösen des Kieselerdehydrats in kochender Aetzkalilauge bis zur vollständigen Sättigung, oder durch Schmelzen von 10 Theilen reinem Kali, 15 Theilen reinem Quarsand und 1 Theil Kohle, darauffolgendes Auflösen der gepulverten Masse in kochendem Wasser und Abdampfen bis zur Syrupsdicke erhält, und das eine klebrige Flüfsigkeit darstellt, die an der Luft austrocknet, sich mit Wasser mischen läfst, und in mehrfacher Hinsicht (S. 279), besonders aber gebraucht wird, um verschiedene Substanzen vor dem schnellen Verbrennen zu schützen.

IV. Abtheilung.

Von den organischen Substanzen sammt ihren für die Pharmacie wichtigsten Producten und Verbindungen.

§. 653. Die organischen Körper sind von den unorganischen Stoffen nicht allein durch einen besondern Bau, Structur und Zusammensetzung, sondern auch durch die eigenthümliche Entstehungsart und besondern Erscheinungen ausgezeichnet, die sich auf Assimilation, Wachsen, Reproduction und Hervorbringung ihrer Art beziehen. Die Ursache dieser Wirkungen heifsen wir Lebenskraft, vermittelst welcher die Organismen Thätigkeiten äufsern, die von der chemischen Anziehung ganz unabhängig vor sich gehen; so lange sie also belebt sind, erfolgen die Veränderungen derselben von dem Zeitpuncte der Entstehung bis zu jenem, wo sie aufhören, organische Thätigkeit zu zeigen, nach besondern, uns ganz unbekannten Gesetzen, daher der Chemiker die Untersuchung der organischen Körper eigentlich erst dann anfängt, wenn bereits das Leben aus ihnen entschwunden ist, oder durch gewaltsames Stören jenen Thätigkeiten ein Ziel gesetzt wurde, nämlich getödtet sind, was alsobald sowohl durch mechanische als chemische Einwirkung statt findet. Die Absicht des Chemikers geht also nicht dahin, selbe zu erzeugen, sondern hauptsächlich nur auszumitteln, woraus die organischen Gebilde, d. h. aus welchen chemisch einfachen und zusammen gesetzten Steffen sie bestehen, welche Verbindungen sie mit den anorganischen Körpern eingehen, und welche Veränderungen sie durch diese, und durch Einwirkung der Imponderabilien erleiden.

Wie Seite 184 §. 161 dann 2. B. S. 4 gesagt, bestehen die organischen Gebilde aus einer grofsen Anzahl näherer und entfernterer Bestandtheile, und diefs um so mehr, wenn sie auf einer hohen Stufe der or-

ganischen Ausbildung stehen, wo dann jeder anatomisch verschiedene Theil derselben eine besondere Beschaffenheit zeigt, während sie bei den Organismen der untersten Ordnung mehr gleichartig ist. Die entferntesten Bestandtheile derselben sind hauptsächlich Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff, wozu noch in manchen der Stickstoff kömmt; aufserdem findet man auch, wie angezeigten Ortes erwähnt, andere chemische Stoffe, und zwar hauptsächlich in weiterer Zusammensetzung. In welcher Ordnung vereinigt aber die vorerwähnten Stoffe die nähern Bestandtheile der organischen Körper constituiren, ob nämlich deren Elemente immer je zwey und zwey zu binären, und diese Zusammensetzungen auf gleiche Art vereiniget sind, wie es bei den Salzen etc. der Fall, ist noch nicht genau ermittelt, und somit auch nicht erforscht worden, wie eine so geringe Anzahl chemischer Materien so verschieden characterisirte Stoffe bilden kann.

Gewöhnlich werden die nähern Bestandtheile der Organismen nach den 2 Hauptabtheilungen der belebten Körper in Betracht gezohen, nämlich die nähern Bestandtheile des Thier- und Pflanzenreiches von einander unterschieden, was bei diesen auffallend statt hat: die Producte, die diese Stoffe durch Selbstentmischung, höhere Temperatur, und chemische Einwirkung liefern, werden gewöhnlich erst am Schlufse aufgeführt; allein die specielle Beschreibung derselben kann nach verschiedenen Berücksichtigungen statt finden; gewöhnlich geschieht selbe nach folgender Eintheilung:

1) In organische Säuren.

2) Organische Basen.

3) Indiferent organische Stoffe, die sich nämlich weder deutlich electropositiv noch negativ zeigen; in jeder dieser Abtheilung kann man sie wieder in stickstoffhältige, stickstofffreye, in sauerstoffhältige und sauerstofffreye etc. ordnen.

§. 654. Die Anzahl der aufgefundenen nähern Bestandtheile ist sehr grofs, und vermehrt sich stets, wäh-

rend wieder andere, sonst als verschieden betrachtete Substanzen für identisch erkannt werden. Hier wollen wir nur die für den Pharmaceuten wichtigsten Stoffe anführen, und zwar nur in so weit, als sie für sich, oder in anderweitiger Verbindung Anwendung finden.

I. Pflanzen - Säuren.

1. Aconitsäure. Die von *Peschier* angegebene, aber noch nicht genau untersuchte Aconitsäure wird aus dem im Eisenhut vorhandenen scharfen Stoff (siehe 2. B. S. 411) gebildet.

2. Aepfelsäure (Spier-auch Vogelbeersäure). Die Aepfel enthalten eine besondere Säure, die von *Scheele* entdeckt wurde, aber auch in sehr vielen Früchten und Pflanzensäften, als in Vogelbeeren, Pflaumen, Schlehen, Bittersüfs, fette Henne, Hauslauch, Sumachfrüchten u. s. w. theils für sich, theils an Kali oder Kalk gebunden, zu finden ist, und sich bei Einwirkung eines geringen Antheiles der Salpetersäure auf mehrere organische Substanzen bildet. Sie ist für sich bis jetzt nicht als Arzneymittel angewendet worden, daher nur kurz angegeben wird, dafs man sie erhält, wenn man den geklärten, durch thierische Kohle entfärbten Saft besagter vegetabilischen Substanzen so lange mit Bleyzuckerlösung versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, diesen dann mit kaltem Wasser auswäscht, trocknet, und mit 20 Theilen kochendem Wasser behandelt; das nach dem Erkalten der Lauge erhaltene, in Schuppen crystallisirte, und nöthigenfalls noch durch neuerliches Auflösen u. s. w. gereinigte äpfelsaure Bleyoxyd wird gerieben, mit 12 Theilen Wasser angerührt, durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas zersetzt; die hierdurch frey werdende Säure liefert nach dem Abdampfen und Erkalten kleine kugelförmig zusammengehäufte Säulen, sonst nur eine syrupartige Masse; sie ist übrigens geruchlos, aber von sauerm Geschmack, wird leicht

feucht, ist im Wasser und Weingeist leicht löslich, in der Hitze verliert sie zuerst ihr Wasser, dann entwickelt sich wässerige und sublimirende brenzliche Aepfelsäure nebst einem Oehle und Gasarten; mit Salpetersäure behandelt, zerfällt sie in Sauerklee- und Kohlensäure; mit Grundlagen bildet sie Salze, unter welchen das äpfelsaure Eisenoxyd in unreinem Zustande in Form des Eisenextractes unmittelbare medicinische Anwendung findet.

§. 654. Nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe wird besagt äpfelsaures Eisenextract (*Extractum malatis ferri*, *Extractum martis cum succo pomorum*, *Extractum ferri pomatum*) erhalten, wenn man 1 Theil reine Eisenfeile mit 4 Theilen Aepfelsaft übergiefst, und Alles unter öfterm Umrühren mehrere Wochen lang digeriren läfst, dann die Flüfsigkeit durchseiht, und in einer eisernen Pfanne bei gelinder Wärme zur Extractdicke abdampft, womit die Vorschriften der meisten übrigen Dispensatorien übereinkommen; nur läfst das preufsische Apothekerbuch Eisen-Nägel, oder Draht, das bayrische aber auf 1 Theil Eisenfeile 12 Pf. Saft nehmen.

Da jedoch bei Befolgung obiger Vorschrift die Eisenfeile immer sich am Boden absetzt, sonach die Oxydation derselben und die Bildung des äpfelsauern Eisenoxydes schwieriger vor sich geht, auch der Saft, der schleimigen Theile wegen, sich nur schwer aus den zerriebenen Aepfeln auspressen läfst, so ist es vortheilhaft, die Aepfel auf einem Reibeisen in einen Brey zu verwandeln, diesen mit dem 10ten Theil (dem Gewichte nach) feiner Eisenfeile zu vermengen, und Alles in einem steingutenen oder eisernen Gefäfse an einem warmen Orte längere Zeit unter öfterm Umrühren stehen, zuletzt auch noch ungefähr eine Viertelstunde kochen zu lassen, worauf man den Saft auspreßt, den Rückstand nochmals mit etwas Wasser auskocht, dann sämmtliche Flüfsigkeiten durchseiht, und in einem eisernen Gefäfse bei gelinder Wärme, am besten im Wasserbade zur Extractdicke eindampft, auf welche Weise ein mit Eisenoxyd — das sich auf Kosten der Luft und des Wassers, sohin auch unter Entwicklung von Hydrogengas bildet — gesättigtes Eisenextract

erhalten wird, denn das Metall kömmt durch Umrühren des Breyes immer in neue Berührung mit der Luft.

Das Eisenextract ist braunschwarz, riecht schwach tintenartig, und besitzt einen süfslich eisenhaften Geschmack, läfst sich mit Wasser und Weingeist vermischen, und nimmt mit der Zeit eine körnige Beschaffenheit an.

Die Güte desselben ergibt sich aus den angegebenen Eigenschaften; es darf sonach nicht brandig riechen, mit Wasser vermischt, keine Flocken absetzen, und ein in selbes eingestellter blanker Eisenstab darf mit keiner Kupferhaut überzogen werden.

Nach mehreren Pharmacopöen ist auch das mit Quittensaft bereitete Eisenextract officinell, welches auf gleiche Weise wie obiges Extract bereitet wird, nur dafs man statt dem Aepfelden Saft der Quitten (2. Band S. 496) nimmt, dessen vorzüglichster Bestandtheil gleichfalls Aepfelsäure ist.

Verdünnt man 2 Unzen äpfelsauern Eisenextractes nach Vorschrift mit 6 Unzen Weingeist von 0,910 spec. Gew. und eben so viel Zimmtwasser, läfst Alles einige Tage digeriren, filtrirt dann das Fluidum, so erhält man das flüfsige äpfelsaure Eisenextract oder die äpfelsaure Eisentinctur, Eisentinctur mit Aepfelsaft (*Extr. malatis ferri liquidum*, *Tinct. malatis ferri*, *Tinct. martis cum succo pomorum*), womit die Angabe des bayerischen Dispensatoriums übereinkömmt; die Vorschriften der andern Pharmacopöen lassen dieses Präparat durch Auflösen eines Theiles besagten Extractes mit 6 Theilen weinigen Zimmtwassers darstellen, auf welche Art auch die *Tinctura martis cydoniata* dargestellt wird.

Dieselbe hat eine schwarzbraune Farbe, obigen Geruch und Geschmack, ist durchscheinend, mufs sonach ohne Bodensatz seyn.

3. Anemonsäure. Aus dem concentrirten wässerigen Destillat der Küchenschelle und andern Arten der Gattung *Anemone* und *Pulsatila* setzt sich eine weifse Kruste ab, die mit heifsem Wasser behandelt, an selbes eine flüchtige Säure — wahr-

scheinlich Essigsäure, durch Einfluss der Luft gebildet — abgibt, während die eigentliche Anemonsäure in Gestalt eines hellgelben Pulvers zurückbleibt, das sauer reagirt, im Wasser sehr wenig, im Alkohol etwas mehr löslich ist.

4. Amylonsäure. Durch Destillation von Stärke, Braunstein, Wasser und Zusatz von Salzsäure erhält man nach *Tünnermann* eine eigenthümliche Säure, die aber noch zu wenig bekannt ist.

5. Asparaginsäure, Aspartsäure. In den Wurzeln von Süfsholz, Eibisch, des Spargels u. dgl. ist eine eigenthümliche Substanz, Asparagin enthalten, die mit Bleyoxydhydrat zusammengebracht, in eine besondere mit obigen Namen belegte Säure übergeht, welche dann durch Schwefelwasserstoff, in Gestalt eines weifsen, glänzenden, crystallinischen Pulvers abgeschieden werden kann, das einen, dem besagten Stoffe gleichen Geschmack besitzt, sauer reagirt, in kaltem Wasser schwer, in heifsem mehr löslich ist, durch Erhitzen in Blausäure, Ammoniak u. dgl. übergeht, und mit Basen besondere Salze liefert, die aber nicht pharmaceutisch wichtig sind.

6. Baldriansäure. Wenn destillirtes Baldrianwasser längere Zeit der Luft — in halbvollen Gefäfsen — ausgesetzt bleibt, so wird es bekanntermassen sauer, weil das in selbem vorhandene Oehl oxydirt wird; sättiget man es nun mit kohlensauerm Natron, concentrirt es und destillirt nun das Fluidum mit Schwefelsäure, so geht eine fast ungefärbte öhlartige Flüfsigkeit über, die einen vom Baldrianöhl verschiedenen Geruch und stark sauern, fast scharfen Geschmack besitzt, im Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist, und mit Basen Salze liefert, die von jenen mit Essigsäure verbunden, verschieden sind.

7. Benzoesäure (*Acidum benzoicum*). Diese Säure macht nicht allein einen Bestandtheil des Benzoebalsams (2. Theil S. 572), sondern, wie in der pharmaceutischen Waarenkunde oft vorgekommen, auch anderer Balsame und Harze, als des Peru- und Tolubalsams, des Storaxes, der Myrrhe, des Drachenblutes aus, und ist auch im Zimmt, der Vanille, den Gewürznelken, Pechurim- und Toncabohnen, Steinkleeblumen, Majoran etc. *) enthalten, so wie sie sich

*) Die in dem Harne der Pferde und anderer Thiere befindli-

auch während der trockenen Destillation mehrerer organischer Stoffe, wie z. B. der Fettarten, der Pflanzenöhle, Harze u. a. m. bildet, demnach die sogenannte Fettsäure eine unreine benzoesäurehältige Essigsäure ist; auch durch längere Einwirkung der atmosphärischen Luft oder des flüssigen Chlors auf einige — besonders blausäurehältiger, ätherischer — Oehle wie auf jenes der Bittermandeln, des Kirschlorbeers, oder der Salpetersäure auf andere organische Stoffe, erzeugt sich nebst andern Producten Benzoesäure; zum medicinischen Gebrauche hat man sie früher ausschliefslich durch Erhitzen der Benzoe erhalten; mehrere, besonders das sächsische, sardinische, dubliner, holländer, schwedische und würtembergische Dispensatorium geben nachfolgende Vorschrift zur Darstellung derselben: Man nehme, um die sogenannten Benzoeblumen, sublimirte Benzoesäure (*Flores benzões*, *Acidum benzões volatile*, *Sal essentiale benzões*) zu erhalten, gröblich zerstossene Benzoe, bringe sie in ein irdenes flaches Gefäfs, oder auch in einen niedern Schmelztiegel, setze eine hohe gespitzte Tüte oder Kegel von starkem Fliefs- oder Packpapier mit feiner Oeffnung in der Spitze auf, und erhitze es nun aus dem Sandbade mässig so lange, bis sich keine stechenden Dämpfe mehr entwickeln, demnach man auch, um die Operation besser zu beurtheilen, den Aufsatz öfters wechseln, und die in demselben aufsublimirten Blumen mit einem Federbarte abkehren kann.

§. 655. Da die Benzoesäure, wie angegeben, einen Bestandtheil des besagten Harzes oder Balsames ausmacht, so wirkt die angewendete Hitze blofs trennend, wornach sich die Säure jedoch zugleich mit ätherisch brenzlichem Oehle sublimiren wird, welch letzteres sich aber gröfstentheils in das Papier einzieht, jedoch auch

---

che Säure ist nach *Liebig* von der Benzoesäure verschieden, welche er sonach Hippursäure heifst, die aber durch Sublimation in jene übergeht.

jener nebst einem stark riechenden Stoffe anhängt; der Rückstand ist noch immer benzoesäurehältig; unterwirft man ihn nach Vorschrift des österr. Apothekerbuches von 1780 einer trockenen Destillation aus einer gläsernen Retorte im Sandbade, so sublimirt sich der letzte Antheil in Begleitung eines schwärzlichten, nicht unangenehm riechenden Oehles, das der Säure stark adhärirt, aber durch Behandlung mit heifsem Wasser sich absondern läfst, aus welch letzterm jene nach dem Erkalten wieder erhalten wird; auch ist erlaubt, die ganze Operation aus der Retorte vorzunehmen, was auch nach der *Pharm. londoniensis*, jedoch mit Zusatz von Sand, geschehen soll.

Von dieser Darstellungsart ist man, jedoch wahrscheinlich sehr zum Nachtheile der medicinischen Wirkung abgegangen, denn ohne Zweifel hat das anhängende Oehl einen bedeutenden Antheil von arzneylicher Kraft, aus welcher Ursache auch die Aerzte die nach andern Methoden dargestellte Benzoesäure, als ihrer Erwartung nicht entsprechend und mit den anderweitigen Angaben nicht übereinstimmend, nicht mehr in Anwendung brachten.

§. 656. Was die übrigen Darstellungsarten betrifft, so sind nachfolgende die vorzüglichsten:

a) Man bereitet sich eine concentrirte Benzoetinctur, verdünnt selbe mit der 6fachen Quantität destillirtem Wasser, und unterwirft die Flüfsigkeit einer Destillation, um den Weingeist wieder zu gewinnen, das rückständige Fluidum wird noch heifs filtrirt, wo sich nach dem Erkalten die Benzoesäure crystallinisch abscheiden wird. Diese Methode liefert nur wenig Ausbeute, weil das durch das Wasser ausgeschiedene Harz viel Benzoesäure mitreifst, das also noch wie vorhin behandelt werden müfste, auch kann der übergegangene Weingeist seiner aromatischen Beschaffenheit wegen nur wieder zu einer ähnlichen Operation verwendet werden.

b) Nach Vorschrift der preufsischen Pharmacopöe, womit die Angaben der meisten übrigen Dispensato-

rien in der Hauptsache, nur in abweichender Quantität der Ingredienzien übereinkommen, verfährt man folgendermassen: 24 Unzen gepulverte Benzoe und 9 Unzen käufliches kohlensaures Natron werden mit der nöthigen Menge Wasser zu einem Brey angemacht, den man unter öfterm Umrühren 24 Stunden und Erneuerung des verdampften Wassers in Digestion stellt, wornach man denselben mit 16 Pf. Wasser verdünnt und so lange kocht, dafs die Colatur 12 Pf. betrage, der man nun so viel verdünnte Schwefelsäure zusetzt, als zur genauen Neutralisation des vorwaltenden Natrons nöthig ist; das Fluidum wird neuerdings filtrirt, um das sich abscheidende Harz zu entfernen, dann auf 6 Pf. eingedunstet, endlich nochmals verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, und zwar so viel, dafs die Menge derselben mit Inbegriff der schon verwendeten 24 Unzen betrage; die von den abgesetzten Crystallen abgegossene Flüfsigkeit wird weiters concentrirt, und so lange auf diese Weise verfahren, als sich noch Benzoesäure abscheidet, die dann mit kaltem Wasser abgewaschen, getrocknet und aufbewahrt werden.

Diese Methode liefert eine gröfsere Menge Ausbeute, da die Säure im Wasser schwer, dagegen als benzoesaures Natron leichter löslich ist, das sonach durch die zugesetzte Schwefelsäure zerlegt wird, und die Benzoesäure fahren läfst; das mit kaltem Wasser abgewaschene Harz kann als Räuchermittel noch benützt werden; jedoch backt das Harz gewöhnlich zusammen, es bildet sich eine grofse Menge Harzseife, und die Extraction desselben geschieht nicht vollständig, demnach es zweckmässiger ist, die angegebene Menge Natron in 2 — 3 Portionen zu zertheilen, und dieses sammt der nöthigen Menge Wasser mit der gepulverten Benzoe zu einem dünnen Brey angemacht, wie angegeben, mehrere Tage in Digestion zu stellen, selbe dann mit heifsem Wasser zu verdünnen, die Flüfsigkeit abzufiltriren, den Rückstand, wenn nöthig, nach dem Trocknen wieder zu pulvern, dann mit dem zweyten und so mit dem dritten und letzten Theil Natronflü-

fsigkeit zu behandeln, und zuletzt den Rückstand mit siedend heifsem Wasser auszulaugen, die Fluida zu concentriren, und selbe, um die gebildete Harzseife zu zerlegen, mit verdünnter Schwefelsäure zu neutralisiren, dann absetzen zu lassen, dann erst mit etwas überschüssiger Säure das benzoesaure Natron zu zersetzen, u. s. w.

Das hessische Dispensatorium läfst 12 Theile Benzoe, 8 Theile gröbliches Kohlenpulver und 4 Theilen kohlensauerm Natron mit Wasser angemacht, digeriren und dann, wie angegeben, verfahren, auf welche Weise ein reineres Educt (S. 1015) erhalten wird, das Harz weniger zusammenbackt, und dennoch zu den Räucherkerzchen verwendet werden kann. — Nach einigen Apothekerbüchern soll die Benzoe mit dem vierten Theile Kalkmilch digerirt und zuletzt unter Zusetzung der 10fachen Quantität Wasser gekocht, die klar abgesiehene Lauge concentrirt, und die zuletzt filtrirte Flüfsigkeit durch Salzsäure zersetzt werden, wo sich letztere des Kalkes bemächtiget, und die vorher mit selbem verbunden gewesene Benzoesäure abscheidet; diese Methode ist aber nicht empfehlenswürdig, da sich immer zugleich eine Harzkalkseife bildet, die durch die Säure gleichfalls zersetzt, und das Harz gefällt wird, weswegen man die Säure in heifsem Wasser auflösen, und die filtrirte Flüfsigkeit dem Erkalten überlassen mufs, auch ist der Rückstand wegen des beigemengten Kalkes nicht mehr zu gebrauchen.

§. 657. Die Benzoesäure erscheint, je nachdem sie durch Sublimation, Fällung oder Crystallisation aus der heifsen Auflösung, und je nachdem diese selbst gereiniget wurde, entweder ungefärbt, gelblicht, mehr oder weniger bräunlicht, und entweder in Gestalt eines Pulvers, in kleinen Blättchen, Nadeln oder auch in ziemlich langen, 6seitigen und schmalen Prismen, ist in reinem Zustande geruchlos, und von schwach säuerlichem Geschmack; vom anhängenden Oehle riecht sie aber aromatisch-vanillenartig, und schmeckt bitterlich

kratzend, an der Luft bleibt die reine Säure unverändert, die unreine wird immer bräuner; erstere braucht bei 200 Theile kaltes und 25 Theile heifses Wasser zur Auflösung, letztere aber bedeutend mehr; im Weingeist ist sie um vieles löslicher, welche Lösungen sauer reagiren; in der Hitze schmilzt sie, und läfst sich dann unter Phosphorescenz sublimiren; nur die unreine Säure hinterläfst etwas kohligen Rückstand; in offenen Gefäfsen verdampft sie unter Verbreitung eines weifsen, zum Husten und Niefsen reizenden, leicht entzündlichen Dampfes, in concentrirter Schwefel- und Salpetersäure löset sich die reine Säure ohne besondere Veränderung auf, jene aber wird durch erstere Säure schwarz, durch die 2. in Blau- und Kohlensäure verwandelt. Mit Grundlagen bildet sie Salze.

Die Reinheit derselben ergibt sich aus der vollständigen Auflösung in Weingeist, welche Lösung mit salpetersauerm Baryt keinen Niederschlag geben darf, weil ihr sonst schwefelsaures Natron anhängt, endlich dafs sie sich ohne einen andern als geringen kohligen Rückstand verflüchtiget.

Unter den benzoesauern Salzen findet keines medicinische Anwendung; nur in chemischer Hinsicht wird das Natronsalz zur Fällung der Eisensalze gebraucht.

8. Bernsteinsäure, auch Bernsteinsalz (*Acidum succinicum seu succini*, *Sal succini volatile*) genannt, wurde zuerst von *Agricola* 1546 aus dem Bernstein abgeschieden, aufser welchem sie noch aus dem Terpenthin in geringer Quantität und so auch aus einer besondern Art Essig (Berliner Jahrbuch der Pharmacie 1818 S. 158) erhalten *) werden kann; demnach die Abscheidung aus dem Bernsteine die gewöhnliche Methode ist. Die neue österreichische Pharmacopöe gibt zu deren Gewinnung folgende Vorschrift: Gröblich zerstossener Bernstein wird aus einer Glas-

*) Bernsteinsäure soll sich auch bei Einwirkung der Salpetersäure auf Stärkmehl und Terpenthinöhl bilden, und so auch die Maulbeerholzsäure nichts als obige Säure seyn.

retorte im Sandbande bei einem allmälig bis zur Glühhitze verstärktem Feuer einer Destillation unterworfen, das sich angesammelte Salz im warmen Wasser aufgelöst, diese Auflösung vom übergegangenen Oehle durch Filtriren getrennt und darauf bei gelinder Wärme abgedampft, die so erhaltenen Crystalle getrocknet und aufbewahrt.

Zu bemerken ist:

a) Die Operation kann sowohl aus einer gläsernen Retorte im Sandbade, als auch in einer beschlagenen steingutenen Retorte, in einem Windofen befindlich, vorgenommen werden; an die Retorte kittet man einen tubulirten Ballon, mit dem man eine oder zwey *Woulfe*'sche Flaschen in Verbindung setzt, und zwar im ersten Falle durch eine *Welter*'sche ungleichschenklige Verbindungsröhre, im letztern aber mit Anwendung des Sicherheitsrohres (S. 241 c), wo dann die erste Flasche ungefähr bis auf $\frac{1}{3}$ mit Wasser, in die zweyte aber eine dünne Kalkmilch gefällt wird.

b) Die Retorte wird in jedem Falle nur bis zur Hälfte mit den Bernsteinabfällen oder dem gepulverten Erdharze angefüllt, die Operation aber so geleitet, dafs man zuerst schwaches Feuer gibt, dieses nur allmälig vermehrt, bis der Inhalt, welcher sich früher aufgebläht hat, wieder zusammen gesunken ist, in welchem Zeitpuncte nur wenig mehr Säure, aber desto mehr Oehl übergeht, daher man, um dieses in gröfserer Menge zu erhalten, die Hitze bis zum Glühen der Kapelle oder der irdenen Retorte vermehren kann, während welchem der Ballon kühl erhalten wird, um die Verdichtung des Destillats zu bewirken.

c) Nach geendigter Operation und Erkalten des Apparates erwärmt man das in der ersten Flasche befindliche Wasser, und löset damit die im Retortenhalse und der Wölbung im Ballon angesetzte Säure ab, worauf die Absonderung des Oehles mittelst eines früher nafs gemachten, hinlänglich grofsen Filtrums geschieht, welches dann noch mit warmen Wasser ausgelaugt wird, um alle eingesogene und anhängende Säure zu gewinnen.

d) Die Abdampfung geschieht am besten in einer Glas- oder Porzellänschale bei einer nie über + 40° R. steigenden Wärme, um nichts von der Säure zu verlieren; die Aufbewahrung in Gläsern mit eingeriebenen Stöpseln.

§. 658. Was den Vorgang bei Darstellung der in Rede

stehenden Säure betrifft, so kömmt es vor allem darauf an, nachzuweisen, ob solche schon im Bernsteine enthalten ist oder nicht, mithin Educt oder Product sey. Mehrere Umstände sprechen für die erstere Annahme, denn wenn man gepulverten Bernstein mit kohlensaurer Natronsolution kocht, so bildet sich analog der Darstellung der Benzoesäure bernsteinsaures Natron; eben so fand *Berzelius* bei der Analyse des Bernsteins die Säure schon enthalten, am meisten spricht hierfür der Versuch von *Lampadius*, nach welchem Bernstein mit Schwefelalkohol behandelt, letzterer vom ersterem Harz aufnimmt und eine der im Wege der trockenen Destillation zu erhaltenden Menge entsprechende Quantität Bernsteinsäure zurückläfst; dafs man durch Zusatz von $\frac{1}{16}$ concentrirter Schwefelsäure, womit der Bernstein blofs gemengt, oder mit eben so viel Wasser verdünnt übergossen, dann so lange gelinde geröstet wird, bis er eine bräunlichte Farbe angenommen hat und nun destillirt, mehr als auf die gewöhnliche Weise von besagter Säure erhält, läfst sich jedoch auf die gemachte Erfahrung (*Gehlens* Journal der Chemie 1. B. S. 585) bei der Benzoesäure rückweisen, welcher Erfolg auch dort statt findet, wo die Präexistenz der Benzoesäure fast nicht bestritten wird, demnach auch die Bernsteinsäure im Terpenthin an das Harz schon gebunden seyn, und erst durch Destillation für sich oder besser durch Schwefelsäure frey gemacht werden kann; demnach der Bernstein mit mehreren organischen Stoffen, wie mit Drachenblut u. dgl., in Bezug seiner Zusammensetzung Aehnlichkeit hat, und was sonach auch auf seinen vegetabilischen Ursprung deutet, dafs er nämlich ein Harz sey, das ursprünglich flüfsig gewesen, aber durch Eintrocknen an der Luft (Oxydirung des Oehles) fest, und die Säure in der Pflanze selbst producirt worden wäre; allein demungeachtet kann sie auch, wenigstens theilweise, Product seyn, wie es bei andern dergleichen Säuren der Fall ist.

In der Voraussetzung nun, die in Rede stehende

Säure ist Educt, dann besteht der Bernstein aus dieser und dem verharzten Oehle; durch die Hitze wird selbe ausgeschieden, jedoch vermöge Einwirkung dieser, besonders gegen Ende der Operation, wo die Austreibung der letzten Antheile durch Verminderung der Anziehungskräfte (S. 95) statt findet, erfolgt auch eine partielle Zersetzung dieser und des andern Bestandtheiles, woraus nun die übrigen Operationsproducte, nämlich brenzliches Oehl, Wasser, Essigsäure, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas gebildet werden, welch letzteres ganz entweicht, erstere 2 in der Vorlage, die andern 2 aber von der Kalkmilch absorbirt werden.

Diejenigen, welche annehmen, die Säure sey im Bernstein nicht enthalten, stellen sich denselben aus 80,59 Kohlenstoff, 7,31 Wasserstoff und 12,10 Sauerstoff zusammengesetzt vor, und glauben demnach, durch höhere Temperatur werde derselbe zersetzt und durch verändertes Mischungsverhältnifs (S. 132) in Bernsteinsäure und die oben erwähnten Operationsproducte verwandelt.

§. 659. Unterbricht man die Operation in jenem Zeitpunc wo die zuerst aufschäumende Masse zusammen geschmolzen ist, so geht, wie vorhin gesagt, nur wenig mehr Säure über, und die nun zurückbleibende Masse ist braun, glänzend und harzartig, heifst Bernstein-Colophonium (*Colophonium Succini*), und wird zur Darstellung eines Firnisses verwendet; erhitzt man ihn aber stärker, so vermehrt sich, wie bereits angegeben, die Menge des brenzlichen Bernsteinöhles, welches nun aber immer mehr und mehr dunkler, dicker, sonach pechartig wird, dann sublimirt sich ein goldgelbes Pulver, Bernsteincampfer genannt, und zuletzt bleibt eine poröse Kohle zurück, die eingeäschert nur einen unbedeutenden Rückstand hinterläfst.

Die übrigen Pharmacopöen lassen die Bernsteinsäure entweder auf die beschriebene Weise, oder unter Zusatz von $\frac{1}{3}$ bis gleichen Theilen gewaschenen Sand,

oder mit den $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{10}$ Theil Vitriolöhl mit eben so viel Wasser verdünnt, zuerst geröstet darstellen, oder sie gestatten, und zwar insbesondere das preufsische Dispensatorium, die Anwendung der käuflichen Säure nach vorher gegangener Reinigung; die Bernsteinsäure wird nämlich an mehreren Orten, vorzüglich zu Königsberg in Preufsen, aus den Abfällen des Bernsteins (in den Bernsteinfirnifsfabriken) im Grofsen gewonnen, und macht sonach einen Handelsartikel aus; jedoch kömmt sie zuweilen mit Weinstein-, Zucker- und Borsäure, Kleesalz, Weinstein, Salmiak und andern salzigen und sauern Substanzen vor, daher die alleinige Auflösung in heifsem Wasser, Filtriren der Auflösung und Crystallisation nicht hinreichend ist, diese Beimengungen zu entfernen, sondern es ist nöthig, Falls man die käufliche Säure verwenden will, sie in starkem Alkohol aufzulösen, worin sich mehrere besagter Stoffe nicht auflösen; die Auflösung wird verdunstet und der Rückstand, um auch die im Alkohol etwa mit aufgelösten Substanzen zu entfernen, einer Sublimation unterworfen, die am besten folgendermassen vorgenommen wird: Man bringt die Säure in eine flache Porzellänschale oder grofses Uhrglas, kittet einen Glastrichter auf, setzt obiges Gefäfs in ein Sandbad, und erhitzt es gelinde, wo zuerst Feuchtigkeit, dann aber Säure entweichen wird, wornach man die Mündung des Glastrichters leicht mit Papier vermacht, und auf diese Art bei mässiger Hitze so lange verfährt, bis nichts mehr aufsublimirt wird.

Die auf vorbesagte Weise erhaltene, und auch ohne ferneren Zusatz gereinigte Säure ist aber nicht chemisch rein, braucht es auch nicht zu seyn, da das derselben noch anhängende empyreumatische Oehl höchst wahrscheinlich die medicinische Wirkung erhöht; will man sie übrigens zum chemischen Gebrauche von besagter Beimengung befreyen, so wird sie zuvor in Fliefspapier eingeschlagen, und beschwert einige Zeit darin liegen gelassen, damit das Oehl sich

einsauge, dann in heifsen destillirtem Wasser aufgelöst, die Auflösung mit reinem, gut ausgelaugten vegetabilischen Kohlenpulver digerirt oder damit so lange erhitzt, bis die Flüfsigkeit ganz wasserhell geworden ist, worauf man sie filtrirt, das Kohlenpulver so lange auslaugt, als das Wasser noch Säure aufnimmt, dann abdampft und während dessen, wenn die Lauge, besonders die letzterhaltene, gefärbt seyn sollte, derselben einige Tropfen Salpetersäure oder flüfsiges Chlor zusetzt, bis sie entfärbt geworden ist, die nun zum Crystallisiren gebracht wird, oder man kann sie auf die vorbeschriebene Weise durch Sublimation, jedoch mit Zusatz von Kohlenpulver reinigen.

§. 660. Die officinelle Bernsteinsäure bildet gelblichte, mehr oder weniger ins Bräunlichte übergehende Prismen, oder zusammen gehäufte tafelförmige Crystalle, die durch Sublimiren gereinigte Säure erscheint in ungefärbten Nadeln oder Spiefsen, ist geruchlos, und besitzt einen erwärmend säuerlichen Geschmack, ist luftbeständig, in 24 Theilen kaltem und 2 Theilen heifsem Wasser, wie auch in Alkohol löslich; in der Hitze schmilzt sie zuerst und verflüchtiget sich in Gestalt eines weifsen, stark riechenden Dampfes, der sich unverändert condensirt; die gewöhnliche Säure riecht und schmeckt dagegen nach Bernsteinöhl, wird an der Luft meist dunkler, und erhitzt bleibt immer eine geringe Menge Kohle zurück, weil etwas vom Oehle zersetzt wird.

Aus diesen Eigenschaften ergeben sich auch die Proben ihrer Reinheit; sie mufs sich nämlich im Weingeist ohne Rückstand auflösen, und so auch nur unter Absetzung einer unbedeutenden Menge Kohle und mit dem eigenthümlichen Geruche sich verflüchtigen lassen, mit Kalk gerieben, kein Ammoniak entwickeln, mit Kali sich ohne Absetzung einer pulverigen oder sonst fremden Substanz neutralisiren lassen, und diese Auflösung weder mit salzsauerm Kalk noch Baryt einen Niederschlag geben.

§. 661. Unter den bernsteinsauern Salzen findet das brenzlich-öhlig bernsteinsaure Ammoniak, und zwar meist in flüfsigem Zustande unter den Namen

flüfsig empyreumatisches bernsteinsaures Ammoniak, bernsteinsalzhältiger Hirschhorngeist (*Succinas ammoniae pyro-oleosus solutus*, *Liquor ammonii succinici*, *Succinas ammoniae liquidus*, *Liquor cornu cervi succinatus*) medicinische Anwendung, und wurde in der Mitte des 17. Jahrhunderts als Arzneymittel eingeführt; nur die bayerische Pharmacopöe schreibt vor, dieses Salz im trockenen Zustande vorräthig zu halten, und zwar soll flüfsig kohlensaures Ammoniak bis zur vollständigen Neutralisation mit Bernsteinsäure in der 3fachen Menge Wasser aufgelöst versetzt, die Flüfsigkeit darauf filtrirt, und zur Crystallisation abgeraucht werden; man erhält so bräunlicht-gelbe rhomboidalische Prismen, die einen schwachen empyreumatischen Geruch, und einen salzig, etwas scharf bitterlichen Geschmack, besitzen, luftbeständig sind, sich im Wasser, wie auch im erwärmten Weingeist vollkommen auflösen, und in der Hitze fast ohne Rückstand verflüchtigen lassen.

Die österreichische Pharmacopöe gibt zur Darstellung vorbesagter Salzsolution an: Eine beliebige Menge des flüfsigen, brenzlich-öhlig kohlensauern Ammoniaks (Hirschhorngeist) wird so lange mit Bernsteinsäure versetzt, bis die Flüfsigkeit neutral geworden ist, die man dann filtrirt und in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt.

Diese Operation nimmt man dergestalt vor, dafs man obbenanntem Fluidum, in ein Cylindergefäfs gebracht, die zu Pulver geriebene Säure in kleinen Portionen unter häufigem Umrühren zusetzt, damit nämlich die Kohlensäure — welche früher an das Ammoniak gebunden war, aber durch die zugesetzte Bernsteinsäure verdrängt wurde — gehörig entweichen könne, was durch Erwärmen der Flüfsigkeit noch schneller erfolgt, die Filtration der Lauge nimmt man am besten durch ein nafsgemachtes Filtrum vor, um das sich absondernde Oehl zurückzuhalten.

Mit diesem Verfahren kommen die meisten übrigen Pharmacopöen überein; die preufsische, hessische u. a. Pharmacopöen geben, um ein mehr gleichförmiges

Arzneymittel zu erhalten — da nämlich der Hirschhorngeist oft zu ungleichen Gehalt an kohlensauerm Ammoniak besitzt — nachfolgende Vorschrift an: 1 Theil gereinigte Bernsteinsäure wird in 8 Theilen destillirtem Wasser aufgelöst, und dieser Auflösung so lange zerriebenes Hirschhornsalz (S. 551) zugesetzt, als zur vollkommenen Neutralisirung nöthig ist, worauf man die Flüfsigkeit filtrirt und aufbewahrt. Minder sicher erreicht man obigen Zweck, wenn man das kohlensaure Ammoniak nach Vorschrift anderer Pharmacopöen in der angegebenen Wassermenge *) auflöst, mit Bernsteinsäure neutralisirt, weil besagtes Salz im Gehalte der Kohlensäure (S. 553 Anm.) varirt, demnach die Zurückbringung auf ein bestimmtes spec. Gewicht nachfolgen müfste.

§. 662. Das oft erwähnte Präparat bildet eine weingelbe, später mehr bräunlicht werdende Flüfsigkeit, die einen dem Hirschhorngeist zukommenden Geruch, und einen salzig stechend-bitterlichen und empyreumatischen Geschmack, dann ein spec. Gew. = 1,110 besitzt, sich mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnifse mischen läfst, bei gelindem Abdampfen nadelförmige Crystalle absetzt, welche sich, wie bereits angegeben, bei stärkerer Hitze fast ohne Rückstand verflüchtigen lassen. Mit Eisensalzen versetzt, entsteht ein häufiger braunrother Niederschlag.

Die gehörige Reinheit dieses Arzneymittels ergibt sich aus der klaren Beschaffenheit, dem vollkommen neutralen Zustande desselben, dafs es sich mit Alkohol ohne Trübung mischen läfst, sich bei etwas stärkerer Hitze ohne Rückstand verflüchtiget, mit essigsauerm Bleyoxyd einen weifsen Niederschlag gibt, der sich in verdünnter Salpetersäure vollkommen wieder auflöset, da sonst die Neutralisirung nicht mit Bernstein-, sondern mit einer an-

*) Das sardinische Apothekerbuch schreibt Salbeywasser zur Auflösung vor, und nach der *Pharm. würtembergica* ist das in Rede stehende Salz, in 8 Theilen Hirschwasser aufgelöst, unter dem Namen *Liq. cornu cervi albus* officinell.

dern Säure geschehen wäre, wo dann auch Eisensalze gar keinen braunrothen Niederschlag hervorbringen werden; geschah dieses mit Essigsäure, so bleibt bei gelindem Abdampfen gar kein Salz im Rückstande, und zugetropftes Vitriolöhl wird aus der Flüssigkeit Essiggeruch entwickeln; auf Zusatz von etwas essigsauerm Kali darf kein Niederschlag erfolgen, weil letzterer sonst Weinstein wäre; das nach dem Verdampfen etwa vorhandene salz- oder schwefelsaure Ammoniak gibt sich sowohl durch die eigenthümliche Beschaffenheit, als durch die weitere Reaction auf Salz- und Schwefelsäure zu erkennen.

9. Caincasäure (Caincabitter). In der Caincawurzel (2. Band S. 272) haben *François*, *Caventou* und *Pelletier* eine eigenthümlich bittere Substanz gefunden, und sie mit obigem Namen belegt; sie wird erhalten, wenn man das concentrirte Decoct derselben mit Bleyessigsolution fällt, und den ausgeschiedenen Niederschlag noch feucht mit kochendem Alkohol, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt wurde, behandelt, welcher dann durch Verdampfen kleine zusammengehäufte Nadeln absetzt, die Anfangs geschmacklos, dann aber bitter zusammenziehend sind, im Wasser schwer, leichter im Alkohol löslich sind, welche Lösung dann sauer reagirt, mit Alkalien sich vereiniget, aber durch andere Säuren wieder abgeschieden wird.

10. Chinasäure (*Acidum chinicum*). Diese Säure ist in den Chinarinden an Kalk, Kali, Chinin und Cinchonin gebunden, aufserdem im Splinte der Tannen, und wie *Berzelius* glaubt, auch in den meisten Baumarten, aber nur in Verbindung mit Kalk zu finden. Obige Verbindungen enthält vorzüglich das kalt bereitete Chinaextract (*Sal essentialis chinae.* Siehe diesen Artikel im 4. Bande), demnach besagte Säure für sich keine, sondern nur mittelbar medicinische Anwendung findet; übrigens läfst sie sich leicht darstellen, wenn man die Flüfsigkeit, welche bei Behandlung der China mit Kalk — um hieraus schwefelsaures Chinin zu bereiten — erhalten wird (wie unter diesem Artikel näher beschrieben), nachdem sie klar abgegossen wurde, zur dünnen Extractconsistenz abdampft, und solchen nun sehr starkem Weingeist so lange zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, diesen noch mit etwas Alkohol abwäscht, dann im Wasser auflöset, und durch Crystallisiren den so erhaltenen chinasauern Kalk von den noch anhängenden Salzen zu reinigen sucht, endlich nochmals im Wasser auflöset, und so lange wässerige Zuckersäuresolution zusetzt, als noch ein Niederschlag von saurkleesauerm Kalk

erfolgt; die über selbem befindliche Flüssigkeit wird abgegossen, bis zur Syrupsdicke abgedampft, und dann dem freywilligen Verdunsten überlassen, wornach sich besagte Säure absetzt, die durch Umcrystallisiren gereiniget werden kann. Sie bildet dann, obgleich sehr schwierig, bräunlichte Blättchen, die einen sauern, und nur bei Gegenwart der Alkaloiden bittern Geschmack besitzen, sauer reagiren, sich im Wasser und Weingeist auflösen, in der Hitze in die sogenannte brenzliche Chinasäure und ein empyreumatisches Oehl übergehen, und mit Grundlagen Salze liefern, von welchen aber keines in reinem Zustande officinell ist, obwohl sie in der Tinctur, Extract, im Decoct u. s. w. mit den andern Bestandtheilen gemengt enthalten sind.

11. Citronensäure (*Acidum citricum*) ist nicht allein in den Citronen, sondern auch in Verbindung mit Aepfel- und Galertsäure in vielen Pflanzensäften, als in den Früchten der Preiselbeere, Traubenkirsche, Bittersüfs, Johannis-, Heidel- und Erdbeere, Kirsche; mit Weinsteinsäure in dem Marke der Tamarinden, an Kali und Kalk gebunden in mehreren Pflanzen zu finden. Zum medicinischen Gebrauche wird, wie 2. Band S. 489 bemerkt, nur der Citronensaft verwendet, den man nach Angabe einiger Pharmacopöen dadurch vom Schleime reiniget, dafs man ihn mit dem 3ten Theil Alkohol schüttelt, Alles einige Tage verstopft ruhig stehen läfst, darauf die Flüssigkeit filtrirt, dann bei sehr gelinder Wärme den Alkohol zum Verdunsten bringt, die so erhaltene flüssige, aber noch unreine Säure in einer gut verschlossenen Flasche an einen kühlen aufbewahrt; will man die in Rede stehende Säure daraus gewinnen, so wird der auf eben beschriebene Weise geklärte Saft in einem Porzellängefäfse erhitzt, und so lange mit reiner geschlemmter Kreide versetzt, als noch ein Aufbrausen erfolgt, während welchem der gebildete citronensaure Kalk gefällt wird, der saure äpfelsaure aber gelöst bleibt; ersteren wäscht man so lange mit warmen Wasser ab, bis dieses nicht mehr gefärbt erscheint, wornach man den Niederschlag wohl trocknet, dann in einem Glasgefäfse mit verdünnter Schwefelsäure übergiefst, und zwar brauchen 100 Theile voll-

kommen trockener citronensaurer Kalk *) 56,8 Theile Vitriolöhl, die man vor der Uebergiefsung mit 10 mal so viel destillirtem Wasser verdünnt. Beide läfst man unter häufigem Umrühren einige Stunden in Digestion, damit der citronensaure Kalk durch die Schwefelsäure zersetzt werde, und sich Gyps bilden könne, während die Citronensäure an das Wasser übergeht; diese flüfsige Säure wird durch Filtriren von dem Bodensatze abgesondert, vorsichtig abgedampft und dem Crystallisiren überlassen; die gefärbte Säure läfst sich durch Umcrystallisiren, oder nach *Berzelius* durch Digeriren mit wenig Salpetersäure reinigen. Sollte die Flüfsigkeit Schwefelsäure enthalten, so erkennt man diese durch salzsauern Baryt, den etwa aufgelösten citronensauern Kalk, wodurch die Säure uncrystallisirbar wird, mittelst Alkohol, da jener darin unlöslich ist, und also abgeschieden werden kann.

§. 663. Die Citronensäure bildet, mit 18 Procent Wasser verbunden, ungefärbte, geschobene Säulen, ist geruchlos, hat aber einen sehr sauern Geschmack, bleibt an der Luft unverändert, braucht $\frac{1}{4}$ Theile kaltes und die Hälfte heifses Wasser zur Lösung, welche aber bald unter Luftzutritt in Essigsäure übergeht, verliert in der Wärme die Hälfte ihres Wassergehaltes, wird durch stärkere Hitze zersetzt, und gibt bei der trockenen Destillation Wasser, brenzliches Oehl, brenzliche Citronensäure, auch Gasarten ab, und Kohle bleibt zurück. Mit Grundlagen bildet sie Salze, worunter das citronensaure Kali und Kalk, einige medicinische Anwendung finden, und dargestellt werden, wenn man kohlensaures Kali oder kohlensauern Kalk (statt welchem man früher Krebsaugen oder Austerschalen nahm, daher auch die Benennung *Lapides cancrorum citrati*,

*) Sollte solcher nicht vollkommen trocken seyn, so kann man etwas weniger Schwefelsäure nehmen, oder wenn die Citronensäure Schwefelsäure enthielte, sie mit etwas citronensauerm Kalk digeriren.

Conchae citratae, *Citras calcariae animalis*) durch Citronensaft zersetzt, wornach der citronensaure Kalk alsogleich als ein weifses, in Wasser unlösliches, geruch- und geschmackloses Pulver gefällt wird, das Kalisalz aber aufgelöst bleibt; dieses enthält aber aufserdem noch äpfel- und galeriesaures Kali, die demnach durch Abdampfen nur eine bräunlichte, zerfliefsliche, salzig schmeckende Salzmasse geben; dasselbe (*Citras lixiviae*, *Kali citratum* oder *Sal absinthii citratum*, weil man zum Neutralisiren Wermuthsalz S. 997 Anm. verwendete), wird sonach meist nur in flüfsigem Zustande als Zusatz zu anderen Arzneymitteln, oder für sich, von 3 Drachmen kohlensauerm Kali erhalten, bis auf 1 Pf. mit Wasser verdünnt, und mit 1 Unze einfachem Syrup versüfst, nicht minder oft auch während des Aufbrausens (*Potio Riveri*) gebraucht.

9. Der gefleckte Schierling (die sogenannte neue China rinde 2. Band S. 382), dann der Stechapfel (2. Band S. 445 sollen besondere Säuren enthalten, die demnach Conin Chinanovsäure, und Datura-Säure benannt würden, worüber aber noch näherer Aufschlufs erwartet wird.

10) Essigsäure. Die zum pharmaceutischen Gebrauche bestimmte Essigsäure ist zwar ein Product der Gährung, das in Verbindung mit Wasser, extractiven Theilen, einigen Säuren, besonders Aepfel- und Weinsteinsäure, nicht selten auch Salzen, den rohen Essig (2. B. S. 614) ausmacht, welchen schon die alten Völker kannten; allein die wässerige Essigsäure daraus durch Destillation darzustellen, wurde erst im 11. Jahrhunderte bekannt, worauf sie dann aus essigsauern Salzen durch trockene Destillation in unreinem, und durch Schwefelsäure in reinem Zustande dargestellt wurde. Essigsäure bildet sich auch während der trockenen Destillation azotfreyer organischer Stoffe, z. B. des Zuckers, Manna, Honig, Gummi, Stärkmehl etc. und auch vieler animalischer Substanzen von vorerwähnter Beschaffenheit; nicht minder jener Zusammensetzungen, di

einen solchen Bestandtheil enthalten, wie z. B. mehrerer Salze mit einer vegetabilischen Säure u. s. w. In grofser Quantität wird sie, mit brenzlichem Oehle verunreinigt, während der Verkohlung des Holzes in geschlossenen Räumen gewonnen, daher die hierdurch (2. B. S. 620) erhaltene essigsäurehältige Flüfsigkeit Holzessig heifst; eben so ist die sogenannte brenzliche Schleim-, die zoonische Säure etc. eine unreine Essigsäure, die nach Beschaffenheit auch andere eigenthümliche Säuren beigemengt enthalten. Essigsäure bildet sich auch bei der Entmischung, die durch Einfluss der Atmosphäre auf aufgelöste vegetabilische Säuren, Stärkkleister, flüssige Kohlensäure etc., statt findet, ferner bei Einwirkung concentrirter Mineralsäuren und Aetzalkalien auf viele organische Körper, endlich bei der unvollständigen Verbrennung des Alkohols und Aethers an der Luft in Berührung mit erhitztem feinpulverigen Platin (S. 655). Dieselbe kömmt auch in Pflanzen- und Thierstoffen gebildet vor; so enthalten die Säfte vieler Vegetabilien freye, oder an Kali, Natron oder Kalk gebundene Essigsäure, wie sie auch in der Milch, im Schweifs, Urin etc., zu finden ist.

§. 664. Zum pharmaceutischen Gebrauche hält man Essigsäure von dreyerley Stärke, nämlich verdünnte, concentrirte und Essigsäurehydrat vorräthig.

a) die verdünnte Essigsäure, gewöhnlich destillirten Essig (*Acidum aceticum dilutum*, *Acetum destillatum*) genannt, wird aus dem rohen käuflichen Essig dargestellt, und zwar nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe dadurch, dafs man auf 1 Pf. in einer Glasretorte befindliches Kohlenpulver 12 Pf. rohen Essig giefst, und nach angelegter Vorlage bis zur Trockenheit destillirt.

Hierbei ist folgendes zu bemerken:

a) Die Absicht der Pharmacopöe ist, einen von allem Metallgehalte freyen destillirten Essig darzustellen, was sonach nur in einem gläsernen Destillirapparate geschehen kann; denn selbst

Helme von Zinn werden nach angestellten Versuchen von den Essigdämpfen angegriffen, demnach metallene Vesikeln nur dann mit gutem Gewissen zu dieser Operation benützt werden können, wenn ein gläserner Helm aufgesetzt wird.

b) Der Zweck des Kohlenpulvers — das in gröblichem Zustande angewendet wird — ist, um das Anbrennen der extractiven und andern nicht flüchtigen Nebenbestandtheile des rohen Essigs zu verhindern, demnach man, ehe die Wirkung (S. 508) des Kohlenpulvers bekannt war, auch nur mit Mühe einen sehr schwachen, ziemlich reinen destillirten Essig darstellen konnte; man mußte nämlich den zu destillirenden Essig, wenn er anfing brenzlich überzugehen, mit destillirtem Wasser verdünnen, um den Siedepunct wieder herabzubringen.

c) Die ersten Portionen des destillirten Essigs enthalten fast immer etwas Essigäther — nach *Döbereiner* auch Sauerstoffäther — wegen einem noch vorhandenen Alkoholgehalt, auch sind sie meist zu schwach, daher man selbe, ungefähr $\frac{1}{4}$ Volumen des angewendeten Essigs, absondert und zur Darstellung anderer Essigpräparate verwendet; jedoch werden in obigem Falle die mit selbem bereiteten essigsauern Salze wegen Zersetzung des besagten Aethers etwas gelb gefärbt.

d) Die Destillation bis zur gänzlichen Trockenheit des Kohlenpulvers fortzusetzen, ist nicht gut, weil zuletzt die vegetabilischen Säuren und andere vorhandene Stoffe dennoch eine Zersetzung, je nach Verhältniß der angewendeten Hitze erleiden, und sich so mit mehrere Producte entwickeln, womit das Destillat verunreiniget wird; um die von der Kohle zurückgehaltene Säure (*Sapo acuti*) zu gewinnen, ist es daher besser, denselben später etwas Wasser oder auch das zuerst übergegangene Destillat zuzusetzen und weiter zu destilliren, in welch letzterm Falle aber das zuerst übergehende Fluidum wieder beseitiget wird.

e) Bei Destillation des Fruchtessigs erfolgt in der Regel ein Aufschäumen und demnach leicht ein Uebersteigen, weßwegen man Anfangs vorsichtig feuern und die Retorte nicht zu voll anfüllen darf.

f) Uebrigens versteht es sich, daß für die gehörige Abkühlung der Vorlage Sorge getragen werden muß.

Die übrigen Pharmacopöen lassen den Essig theils ohne, theils mit Kohlenpulverzusatz in verschiedener Quantität von $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{16}$ des erstern destilliren, und ent-

weder die 1. Portion — nach dem preufsischen Dispensatorium den 16ten Thl. — absondern oder auch nicht, wornach man ein Destillat von verschiedenem Säuregehalt bekömmt; demnach das bayerische Apothekerbuch angibt, 1 Theil concentrirte Essigsäure mit 12 Theilen oder so viel destillirtem Wasser zu vermischen, dafs das spec. Gew. 1,007 sey; nach der *Pharm. borussia* sollen 3 Unzen eine Drachme — nach andern Angaben den 8ten Theil — des aus dem Weinsteine erhaltenen kohlensauern Kalis neutralisiren.

Der destillirte Essig ist eine wasserhelle ungefärbte Flüfsigkeit, die einen angenehmen sauern Geruch und Geschmack, dann ein spec. Gew. = 1,005 besitzt, und sich ohne Rückstand verflüchtigen, und im Allgemeinen die Proben der Reinheit, wie bei der concentrirten Essigsäure angegeben, aushalten mufs.

b) Concentrirte Essigsäure, concentrirter destillirter Essig (*Acidum aceticum concentratum, Acetum destillatum concent.*). Die Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe zu deren Darstellung lautet folgendermassen: 16 Unzen einfach kohlensaures Kali werden in einem zinnernen oder silbernen Gefäfse mit so viel verdünnter Essigsäure versetzt, als zur Neutralisation nothwendig ist, wornach man die erhaltene Flüfsigkeit bis auf 40 Unzen abraucht, in eine Glasretorte bringt, und ein zuvor bereitetes Gemisch von 12 Unzen Schwefelsäure und eben so viel Wasser hinzugiefst, dann bei mäfsigem Feuer bis zur Trockenheit destillirt.

Zu bemerken ist:

a) Die Absicht der Pharmacopöe geht dahin, ein immer gleiches Präparat zu erhalten, der destillirte Essig möge von noch so verschiedener Concentration seyn, denn 16 Unzen kohlensaures Kali brauchen eine immer gleiche Quantität wirklicher Säure, die sie sonach aus erstern — wo zweckmässig auch die bei der Destillation des Essigs zuerst übergehenden Portionen verwendet werden können — aufnimmt; wird daher das Fluidum bis auf die bestimmte Quantität abgedampft, und dann wie angegeben

verfahren, so ist das Product eine Säure von gleicher Concentration, vorausgesetzt, dafs um diesem zu entsprechen, keine gemeine Pottasche, sondern reines kohlensaures Kali genommen, und sonst zweckmässig verfahren werde, weswegen

b) Die Zersetzung des kohlensauern Kali zweckmässig und zwar dergestalt vorgenommen werden soll, dafs man dasselbe in einem geräumigen Gefäfse von besagter Beschaffenheit oder auch von Steingut, in ein Sandbad etc. gestellt, zuerst mit etwas destillirtem Essig übergiefst, Alles erwärmt, und nun unter häufigem Umrühren den weitern Zusatz derselben, damit kein Ueberlaufen etc. erfolge, in kleinen Portionen vornimmt; eben so mufs

c) das Abdampfen der Lauge nur bei mässiger Hitze geschehen, da sonst leicht das an die obern Wände des Gefäfses abgesetzte Salz zersetzt, die Säure verflüchtiget oder brenzlich wird, demnach zuletzt die Lauge untersucht werden mufs, ob sie gehörig neutral, weil sie sonst wieder mit Essigsäure zu versetzen ist. Hat man weniger als 40 Unzen Flüfsigkeit erhalten, so ist der Abgang durch destillirtes Wasser zu ersetzen; sie darf aber nie mehr betragen; um die Lauge von etwa eingefallenem Kohlenstaub u. dgl. zu reinigen, wird sie filtrirt, und um das in selber vorhandene salzsaure Kali zu zersetzen, tropft man ihr vorsichtig essigsaures Silberoxyd zu, welcher Niederschlag dann auf Silber benützt wird (S. 611 Anm.).

d) Das Gemenge von Schwefelsäure und Wasser mufs früher schon bereitet, sohin schon erkaltet seyn, das man, und so auch die Salzlauge vorsichtig, entweder durch einen Trichter mit langer Röhre, durch den Tubulus, oder durch einen horizontalen Trichter, Falls man eine untubulirte Retorte angewendet hat, wie bei der Salpetersäure angegeben, einzugiefsen hat, um die Wände derselben und so auch deren Hals nicht zu beschmutzen; übrigens versteht es sich, dafs die Retorte nur bis höchstens auf $\frac{1}{3}$ ihres Inhaltes angefüllt seyn darf. Als Vorlage nimmt man einen Ballon und eine *Woulfe*'sche Flasche mit einer gleichschenkligen Röhre, um die Condensation aller Dämpfe zu bewirken.

e) Die Destillation selbst wird aus dem Sandbade und kühl erhaltener Vorlage bei mässig starker Hitze vorgenommen, weil sonst leicht eine tumultuarische Zersetzung der Ingredienzien erfolgt; nur zuletzt wird das Feuer vermehrt, jedoch thut man dann wohl daran, die Vorlage früher zu entleeren oder zu wechseln, um nicht alles Destillat möglicherweise zu verunreinigen.

f) Sollte das Destillat schweflig und brenzlich seyn, so wird es über etwas essigsaures Natron, und schwarzes Manganoxyd rectificirt, dann in wohlverwachten Gefäfsen aufbewahrt.

§. 665. Die Bildung dieses Präparates gründet sich auf die Zersetzung des essigsauern Kalis durch die Schwefelsäure, die sich der Basis bemächtiget, und so die Essigsäure frey macht, welche sammt dem vorhandenen Wasser durch die Hitze zum Verdampfen kömmt; jedoch geht der gröfste Antheil Wasser zuerst, und die concentrirtere Säure später über, daher, um diesen Antheil zu gewinnen, gegen Ende stärkeres Feuer zu geben ist; enthält das kohlensaure Kali Digestivsalz und hatte man die neutralisirte Lauge hiervon nicht befreyt, so geht auch Salzsäure über, wie auch wegen partieller Zersetzung der Essig- und der Schwefelsäure bei unvorsichtig geleiteter Destillation, besonders wenn auch extractive Theile vorhanden wären, schweflige Säure und brenzliche Essigsäure, dann zuletzt auch etwas freye Schwefelsäure übergehen können, von welchen Beimengungen das Destillat, wie unter f) angegeben, befreyt werden mufs. Mit obiger Vorschrift kömmt auch die Angabe der *Pharmacopoea danica*, *fennica* und *suecica* überein; das preufsische Dispensatorium weicht in so weit ab, dafs sie die Lauge bis auf 36 Unzen concentriren, die Schwefelsäure nur mit 6 Theilen Wasser verdünnen, und 2 Unzen des letztern zum Abspülen des Retortenhalses, in Allem also 8 Unzen Wasser nehmen und dem zu destillirenden Gemenge 2 Unzen Manganhyperoxyd zusetzen, das Destillat selbst, wenn es schweflig und brenzlich ist, wieder über 1 Unze schwarzes Manganoxyd und einer entsprechenden Menge essigsauerm Kali rectificiren läfst, demnach ein concentrirteres Präparat, nämlich von 1,055 — 1,045 erhalten wird. Die hessische, hannoversche und oldenburger Pharm. weicht von eben erwähntem Verfahren darin ab, dafs sie die Lauge auf 40 Unzen bringen und die Schwefelsäure mit gleichen Theilen Wasser verdünnen läfst.

Die bayerische Pharmacopöe gibt folgende Vorschrift zur Bereitung der concentrirten Essigsäure an: 15 Theile Bleyzucker werden in eine geräumige Tubulatretorte, und darauf ein Gemenge von $4\frac{1}{2}$ Theilen Vitriolöhl und $7\frac{1}{2}$ Theilen gemeinem Wasser gebracht, dann nach angebrachter Vorlage zuerst bei gelindem, dann etwas stärkerm Feuer, bis nichts mehr übergeht, destillirt, das Destillat über $\frac{1}{4}$ Theil fein pulverigem schwarzem Manganoxyd rectificirt. Bei diesem Verfahren, womit die Angaben von *Bucholz* *) im Allgemeinen übereinstimmen, kommen jedoch zwey Puncte zu berücksichtigen, nämlich dafs beim Eintragen des Bleyzuckers immer etwas verstäubt wird, das sich im Halse der Retorte ansetzt und dann vom Destillat mitgenommen wird, demnach, wenn nicht äufserst vorsichtig der Hals abgespült, oder sonst die ganze Operation zweckmässig vorgenommen worden ist, ein bleyhältiges Product erhalten wird; daher solches, wenn man es ohne weitere Rectification anwendet, ein höchst fehlerhaftes Präparat ist, das es auch dann seyn wird, wenn die 2. Destillation sorglos, sonach nicht in einem Kolben mit langem Halse und aufgesetztem Helm, und das Eintragen nicht durch einen Trichter

*) Nach der neuesten Angabe sollen 96 Theile Bleyzucker mit 12 Theilen Glaubersalz und 3 Theilen schwarzem Manganoxyd genau vermengt, in eine Retorte gebracht, mit 28 Theilen concentr. Schwefelsäure, früher mit 34 Theilen Wasser verdünnt, übergossen, der Retortenhals noch mit 4 Theilen Wasser abgespült, und nach vorhergegangener Digestion zur Trockenheit destillirt werden. Das Glaubersalz hat den Zweck, die etwas im Ueberschufs zugesetzte Schwefelsäure zurück zu halten; übrigens ist diese Operation immer besser aus einem Kolben mit Helm, als der Retorte vorzunehmen, dessen obere Wölbung und der Hals, und so auch die Retorte mit einer Kappe von Papier oder mit einem doppelten Ueberzug von Papier, das mit einem Brey von Kohlenpulver überstrichen worden, damit sich nicht hier, sondern in dem Helm die Säure condensire, umgeben wird.

mit langer Röhre vorgenommen wurde. Der 2. Umstand ist nicht minder erheblich; man verfertiget nämlich jetzt häufig Bleyzucker mit gereinigtem Holzessig; ist dieser nicht frey von brenzlichem Oehle gewesen, so wird das Destillat auch diese Beschaffenheit haben, welche das Salz bei seiner Bereitung selbst, wie später angeführt, erlangen kann, demnach auch bei aller Vorsicht in ersterer Beziehung ein tadelhaftes Präparat erhalten wird.

Die concentrirte Essigsäure bildet eine farbenlose Flüfsigkeit von stark sauerm Geruch und gleichem Geschmack, besitzt ein spec. Gew. = 1,030 und läfst sich unverändert verflüchtigen.

Fehlerhaft ist sie sonach, wenn sie brenzlich oder schwefflig riecht, nicht die gehörige Concentration besitzt, durch essigsauern Baryt Schwefelsäure, und durch essigsaures Silber Salzsäure, ferner durch Schwefelwasserstoff ein Metallgehalt angezeigt wird, endlich sie sich nicht ohne Rückstand verflüchtigen läfst.

c) Reine Essigsäure, Radikalessig, Eisessig, Essigsäurehydrat (*Acidum aceticum purum*, *Acetum radicale*, *Acetum glaciale*). Diese wird nach unserer Pharmacopöe dergestalt bereitet, dafs man sich zuvor aus 1 Pf. gepulverten schwefelsauerm Kali durch Uebergiefsen mit einem zuvor bereiteten Gemisch von $\frac{1}{2}$ Pfund concentrirter Schwefelsäure und $1\frac{1}{2}$ Pf. Brunnenwasser, darauffolgendes Abdampfen in einem steingutenen oder porzellänenen Gefäfse bis zur Trockenheit, saures schwefelsaures Kali bereitet, dieses durch Reiben in einem gläsernen Mörser mit 9 Unzen in gelinder Wärme getrocknetem essigsauerm Natron vermengt, und aus einer Glasretorte bei mässigem Feuer so lange destillirt, als noch Tropfen übergehen; die erhaltene Flüfsigkeit wird dann in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt.

Zu bemerken ist:

a) Das saure schwefelsaure Kali mufs gehörig, das von salzsauern Salzen freye essigsaure Natron aber nicht bei einer

starken Hitze getrocknet werden; nicht allein, dafs dieses Salz dann ganz wasserfrey, sondern auch brenzlich geworden wäre.

b) Die Operation unternimmt man dergestalt, dafs man die ins Sandbad gebrachte Retorte mit einem tubulirten, am besten aber einen Spitz-Ballon, und diesen durch ein gleichschenkliges Rohr mit einer zweyhälsigen Flasche in Verbindung setzt; besagter Spitzballon (S. 238) hat den Vortheil, dafs man das in der unterhalb mit selbem in Communication gebrachten einhälsigen Flasche sich condensirten Destillat beliebig abnehmen, und sonach den etwa übergehenden brenzlichen und schwefligen Antheil separiren kann. Hat man ein *Velter*'sches ungleichschenkliges Verbindungsrohr, so kömmt der kürzere Schenkel in den Ballon, der längere in die *Woulfe*'sche Flasche, welche zum Theil mit verdünnter Essigsäure versehen ist, so, dafs er in letzterer getaucht sich befindet, wodurch die Verdichtung aller Dämpfe erfolgt.

Uebrigens müssen die Vorlagen, insbesondere der Ballon während der Operation kalt erhalten werden, was dergestalt geschieht, dafs man den Ballon in einer hölzernen Wanne befestiget, und diese mit Schnee oder Eis anfüllt; man kann indessen auch die untere Flasche in eine kaltmachende Mischung stellen, damit sich die Essigsäure gehörig condensiren könne.

c) Die Destillation selbst nimmt man Anfangs bei mässiger, zuletzt aber mehr verstärkter Hitze vor, so, dafs die Tropfen nur langsam auf einander folgen; auch kann man die Retorte mit einer Hülle von Papier, die aber nicht an selbe anliegen darf, aus der S. 1035 Anm. angegebenen Ursache umgeben.

d) Ist das Destillat brenzlich und schweflig geworden, so bleibt nichts anders übrig, als selbes mit ungefähr $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes, oder überhaupt der nöthigen Menge schwarzem Manganoxyd und etwas ausgeglühter gröblicher Kohle zu schütteln, und mit selbem zu digeriren, bis sich der schweflige Geruch verloren hat, worauf man die Flüfsigkeit klar abgiefst und über einer geringen Menge essigsauerm Natron rectificirt.

§. 666. Erklärung. Bei Einwirkung des 2fach schwefelsauern Kalis auf das essigsaure Natron tritt das zweyte Verhältnifs Schwefelsäure an das Natron des letztbenannten Salzes, und scheidet die mit selbem verbunden gewesene Säure aus, die sich des vorhandenen Wassers bemächtiget, und so Essigsäure hy-

drat bildet, das übergeht, sonach schwefelsaures Kali und Natron zurückbleibt. Ist nicht so viel Wasser vorhanden, als zum Bestehen des Hydrates nothwendig ist, so zersetzen sich die Essig- und Schwefelsäure im Verhältnifs gegenseitig, so, dafs aus einem Antheil Sauerstoff der letztern und dem Hydrogen der erstern Wasser gebildet wird, während jene in schweflige und brenzliche Essigsäure übergehen. — Mit diesem Verfahren kömmt die Angabe der hessischen, russischen und polnischen Pharmacopöe überein, nur soll nach letzterer $\frac{1}{8}$ Unze schwarzes Manganoxyd zugesetzt werden; das preufsische Dispensatorium gibt folgende Vorschrift zur Bereitung der Essigsäure an: 64 Unzen rohen gepulverten Bleyzucker in eine gläserne tubulirte Retorte zu bringen, und nach angebrachter lutirter Vorlage durch den Tubulus ein Gemenge von 18 Unzen Vitriolöhl und 6 Unzen Wasser zu giefsen, dann nach Schliefsung des Tubulus bei allmälig gesteigerter Hitze bis zur Trockenheit zu destilliren; das Destillat wird, wenn es nicht rein seyn sollte, über 2 Unzen fein gepulvertem schwarzem Manganoxyd, und Falls selbes Schwefelsäure enthielte, über 1 Unze essigsauerm Kali rectificirt, dann aufbewahrt. Was bei Gelegenheit der concentrirten Essigsäure gesagt wurde, kömmt auch hier in Betracht; sonst ist noch zu bemerken, dafs das so erhaltene Product kein Essigsäurehydrat ist, da der Bleyzucker an sich 3 Atome, das Vitriolöhl 1 Atom Wasser enthält, und aufserdem noch $\frac{1}{3}$ dem Gewichte des letztern zugesetzt wurde, welche Umstände hier jedoch weniger einflufsreich sind, da der sogenannte Radicalessig meist nur als Riechmittel oder sonst zum äufsern Gebrauche, und in der Regel nicht zur Darstellung anderer chemischer Präparate verwendet wird; wendet man ganz ausgetrockneten Bleyzucker an, und zersetzt diesen mit $\frac{3}{10}$ seines Gewichtes Vitriolöhl, so bekömmt man gleichfalls Essigsäurehydrat. Die belgische, hannoversche, sächsische, würtembergische u. a. Pharmacopöen geben folgende Vorschrift: 2 Theile

essigsaures Natron und 1 Theil Vitriolöhl bei allmälig verstärktem Feuer so lange zu destilliren, als sie noch Nebel entwickeln und Dämpfe übergehen. Man kann diese Operation auch dergestalt vornehmen, dafs man das Vitriolöhl durch einen Trichter mit langer Röhre zuerst in die Retorte bringt, die Vorlage gehörig angekittet ansetzt, dann das zerriebene essigsaure Natron (oder essigsaure Kali, selbst essigsauern Kalk) in kleinen Portionen einträgt, jedesmal den Tubulus verstopft, dann, wenn Alles eingetragen ist, noch die Hälfte Vitriolöhl zugiefst, und Alles so lange stehen läfst, als noch etwas für sich übergeht, und hierauf gelindes Feuer gibt; durch Wechslung der Vorlage kann die bei stärkerm Feuer übergehende, mehr wasserhältige Säure abgesondert aufgefangen werden. Das Uebergegangene mufs, wenn nöthig, über Manganhyperoxyd und essigsauerm Kali rectificirt werden. — Früher hatte man essigsaures Kupferoxyd für sich *) einer Destillation unterworfen, und die erhaltene, aus Essigsäurehydrat und brenzlichem Essigspiritus bestehende, meist kupferoxydhältige Flüfsigkeit, Grünspan- oder Kupferspiritus genannt, vorräthig gehalten, was aber gegenwärtig nicht mehr der Fall ist.

§. 667. Der Radicalessig bildet eine farbenlose, klare Flüfsigkeit von höchst durchdringendem, flüchtig stechendem Geruch und sehr sauerm, fast ätzendem Geschmack, indem er die Lippen und Zunge ganz weifs macht; das spec. Gew. desselben ist 1,063 bis 1,070: unter dem Eispuncte wird selber crystallinisch, daher der Name Eisessig, an der Luft stöfst er Dämpfe aus und zieht Feuchtigkeit an, und erstarrt zu einer aus Blättern oder einer aus dentristisch vereinigten Spiefsen (die sich vorzüglich dann bilden, wenn die hinlänglich erkaltete Säure etwas geschüttelt wird) bestehenden Masse; mit Wasser läfst sich die Essigsäure

*) Oder auch Bleyzucker mit Kupfer- oder Eisenvitriol gemengt auf besagte Weise der Zersetzung unterworfen.

in jedem Verhältnisse vermischen, und zwar die concentrirteste unter Verdichtung und Wärmeentwicklung, demnach eine Säure von geringstem Wassergehalt ein spec. Gew. von 1,063 besitzt; wird sie mit einer gewissen Menge (2 Atomen) Wasser vermischt, so steigt das spec. Gew. auf 1,079, jedoch hat sie dann ihre Crystallisirfähigkeit verloren; wird sie nun mit mehr Wasser versetzt, so nimmt das spec. Gew. wieder ab, demnach eine Säure von 1,063 spec. Gew. eine verschiedene Concentration besitzen kann, nämlich wie *Mollerat* *) nachgewiesen hat, entweder blofs Essigsäurehydrat oder mit etwas mehr als 50 Proc. Wasser verbunden seyn kann; auch mit Weingeist läfst sie sich vermischen; erwärmt ist das Essigsäurehydrat entzündlich, brennt mit bläulichter Flamme, und geht in Kohlensäure und Wasser über; sonst ist es flüchtig und läfst sich unter + 80° R. unverändert überdestilliren; durch Wasserzusatz wird ihr Siedepunct erhöht; mit Grundlagen bildet sie eigenthümliche Salze, die bis auf wenige in der Hitze die Säure nicht unverändert, sondern in theilweise zersetztem Zustande abgeben, indem sich nämlich Wasser, dann der vorbenannte brenzliche, sehr brennbare und flüchtige Essiggeist **) bildet; derselbe nebst mehreren gasförmigen Producten, worunter vorzüglich Kohlen-

*) Siehe *Berzelius* Lehrbuch der Chemie S. 562 — Nach Prof. *Geiger* läfst sich aus trockenen essigsauern Salzen und geschmolzenem sauerm, schwefelsauerm Kali durch Destillation wasserfreye Essigsäure darstellen.

**) Dieser brenzliche Essiggeist (*Spiritus pyro-aceticus*) bildet im gereinigten und entwässerten Zustande eine farbenlose, ätherisch-aromatische Flüfsigkeit, die beifsend campferartig, hintennach etwas süfslich schmeckt, specifisch leichter als das Wasser, mit Wasser und Weingeist mischbar, sehr flüchtig entzündlich ist, und mit Chlor, dann mit Salzsäure in Verbindung geht.

säure und Kohlenwasserstoff gehören, bildet sich auch, wenn man die Essigsäure durch glühende Röhren leitet.

Die Reinheit dieses Präparates ergibt sich aus den bei den beiden vorher abgehandelten essigsäurehältigen Flüfsigkeiten angegebenen Eigenschaften; insbesondere darf er nicht schwefelig oder brenzlich riechen, weder mit essigsaurem Baryt und essigsaurem Silber, noch durch Schwefelwasserstoff gefärbt oder Schwefel (S. 479) gefällt werden, soll sich ohne Rückstand verflüchtigen, und die gehörige Stärke haben, mithin crystallisirbar und entzündlich seyn.

Was die Darstellung der concentrirten Essigsäure aus dem Holzessig — von welchem erst später das Nähere angeführt wird, betrifft, so ist diese mehr in technischer als pharmaceutischer Hinsicht merkwürdig, demnach das Verfahren nur kurz angegeben wird. Da durch Destillation, selbst über Kohlen, nicht alles brenzliche Oehl entfernt werden kann, so ist es am besten, wenn man die Säure zuerst an eine Basis bindet, und dann die Entfernung des Oehles vornimmt; man neutralisirt sie mit Kalk, filtrirt die Flüfsigkeit, setzt ihr etwas Salpetersäure zu, dampft sie bis zur Trockenheit *) ab, und erhitzt den erhaltenen holzessigsauern Kalk einige Zeit vorsichtig, damit sich das brenzliche Oehl zerstöre, was man durch die angehende Verkohlung bemerkt; die zurückbleibende Masse wird nun in reinem Wasser aufgelöst, über Kohlenpulver filtrirt, oder, Falls die Auflösung noch einen starken Geruch besäfse, mit einer geringen, aber verhältnifsmäfsigen Quantität Braunstein, Kochsalz und Vitriolöhl — wie es zur Chlorbereitung erfordert wird — digerirt, bis aller Geruch verschwunden ist, worauf man sie mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure einer Destillation unterwirft, wobei also Essigsäure übergeht, die durch Rectification über Kohlenpulver vollends gereinigt werden kann. Ein vollständig gereinigter Holzessig ist von der reinen Essigsäure nicht wesentlich verschieden, nur dafs er einen viel schärfern Geschmack besitzt, was wahrscheinlich daher kömmt, dafs der aus vegetabilischen Substanzen gewonnene Essig organische Bestandtheile gebunden enthält, von welchen sich die Säure nicht ganz trennen

*) Man kann, um das Salz noch mehr zu reinigen, es wieder im Wasser auflösen, filtriren und wieder abdampfen, wo abermals eine Menge brauner Flocken abgesondert wird.

läfst, oder weil jener noch immer etwas brenzlichen Holzessiggeist enthält.

§. 668. Unter den essigsauern Salzen finden folgende pharmaceutische Anwendung:

a) Essigsaures Ammoniak (*Acetas ammoniae*, *Ammoniacum aceticum*), aber nur in wässerig flüfsigem Zustande, da man das trockene Salz nach *van Mons* nur rein dergestalt erhalten kann, dafs man unter eine geschlossene Glasglocke (S. 209) zwey Schälchen bringt, deren eines Essigsäurehydrat, das andere Aetzammoniakflüfsigkeit enthält, welch letztere das Gas verliert, das von der Essigsäure aufgenommen wird, und mit selber verbunden, sich crystallinisch absondert; minder rein, nämlich zum Theil brenzlich und sauer erhält man dieses Salz, wenn man gleiche Theile trockenen essigsauern Kalk und Salmiak einer Sublimation unterwirft, wo es sich pulverförmig sublimirt, aber durch Auflösen in wenig heifsem Wasser, Neutralisiren mit kohlensauerm Ammoniak — nachdem man selbes in eine Flasche gebracht, diese dann verstopft und Alles dem Erkalten überlassen hat — ebenfalls in dein crystallisirt erhalten werden kann, die einen scharf salzigen Geschmack besitzen, an der Luft leicht Feuchtigkeit anziehen, und erhitzt unter Verlust von Ammoniak sich als saures Sala leicht verflüchtigen.

Besagt flüfsiges essigsaures Ammoniak, auch *Mindererr* Geist (*Acetas ammoniae solutus*, *Liquor ammonii acetici*, *Spiritus vel Liquor Mindereri*) genannt, obgleich schon *Boerhave* dasselbe als Arzneymittel anwendete, war bis auf die neueste Zeit ein sehr ungleichförmiges Präparat, das selbst bei jedesmaliger Bereitungsart verschieden ausfiel, weil man blofs destillirten Essig mit kohlensauerm Ammoniak neutralisirte, welch ersterer aber von verschiedenem Säuregehalt war; aufserdem ist ein zu verdünntes Präparat sehr der Verderbnifs unterworfen; nach der neuen österreichischen Pharmacopöe wird das in Rede stehende Präparat folgendermassen dargestellt: Eine hinlängliche

Menge kohlensaures Ammoniak wird in einer hinreichenden Menge concentrirter Essigsäure aufgelöst, und die neutralisirte Flüfsigkeit aufbewahrt.

Bei dieser an sich einfachen Operation ist jedoch Mehreres zu beobachten; man nimmt nämlich selbe dergestalt vor, dafs man die Säure in ein ziemlich hohes und geräumiges Cylinderglas bringt, und das zerriebene Salz in kleinen Portionen so lange unter häufigem Umrühren einträgt, bis die Neutralisation erfolgt ist; wobei aber zu bemerken, dafs oft keine Reaction auf das rothe und auch Röthung des blauen Lakmuspapieres statt findet, ohne dafs die Operation zu Ende ist; denn während die Essigsäure an den verhältnifsmässigen Antheil Ammoniak übergeht und die Kohlensäure sich ausscheidet, kann letztere mit einem andern Antheil des noch unzersetzt gebliebenen Salzes doppelt kohlensaures Ammoniak bilden, die Flüfsigkeit aber selbst Kohlensäure beigemengt enthalten, die sonach nur durch häufiges Umrühren und Verweilen an der Luft entweicht. Hat man sonach nicht so viel Zeit, um diesen Punct abzuwarten, so kann man das Glasgefäfs an einen warmen Ort oder in warmes Wasser stellen, und die Entweichung der Kohlensäure begünstigen, dann aber erst die Reaction auf freye Säure oder zu viel zugesetztes kohlensaures Ammoniak vornehmen, wo ein gehörig neutralisirtes Präparat weder das rothe noch blaue Lakmus-, und eben so wenig das Curcumapapier verändern darf.

§. 669. Da dieses Präparat gegen jenes nach der vorigen Vorschrift bereitete viel zu concentrirt ist, und die ältern Aerzte gewohnt sind, ein mehr verdünntes essigsaures Ammoniak unter dem Namen *Spiritus Mindereri* zu gebrauchen, so hat die neueste österr. Pharmacopöe, um auch dieses von gleicher Beschaffenheit abreichen zu können, vorgeschrieben, das concentrirte Präparat mit 4 Theilen Wasser zu verdünnen, und diese verdünnte essigsaure Ammoniaklösung (*Acetas ammoniae solutus*) erst bei jedesmaligem Gebrauche zu vermengen, indem sich dasselbe nicht lange unverändert aufbewahren läfst, sondern nach einiger Zeit in kohlensaures Ammoniak übergeht. Wenn sonach *Acet. ammon. solut.* ohne allen Zusatz vorgeschrieben steht, so wird das concentrirte, heifst es aber *Spir. Mindereri*,

das verdünnte Präparat verstanden und gegeben. Die übrigen Pharmacopöen lassen zwar auf gleiche Weise das flüfsige essigsaure Ammoniak bereiten, da jedoch, wie gezeigt worden, die concentrirte Essigsäure selbst in ihrer Stärke von jener nach der österr. Pharm. dargestellt, mehr oder weniger abweicht, so wird auch das mittelst selbem bereitete Product in diesem Verhältnifse verschieden ausfallen, besonders wenn selbes abweichend, nämlich von einem Theile trockenem kohlensauerm Ammoniak, 8 Thl. Flüfsigkeit bereitet worden, da dieses Salz oft einen ungleichen Kohlensäuregehalt besitzt. Das preufsische (sardinische und spanische) Apothekerbuch schreibt vor, Aetzammoniakflüfsigkeit mit concentrirter Essigsäure zu neutralisiren; die Flüfsigkeit habe ein spec. Gew. = 1,030 — 1,040; hierbei hat man wahrscheinlich das Zugegenseyn der Kohlensäure ganz vermeiden wollen. Nach der bayerischen Pharmacopöe soll das mittelst concentrirter Essigsäure und kohlensauerm Ammoniak erhaltene Präparat ein spec. Gew. = 1070, das mit gleichen Theilen Wasser verdünnte, aber ein spec. Gew. von 1,040 haben, wornach der nach letzterem dargestellte Mindererseist obiger Flüfsigkeit gleich kömmt; nach der Pharm. *ferrarense et gallica* soll selbes ein spec. Gew. von 1,036 besitzen; die sächsische Pharm. läfst die concentr. Essigsäure zuvor mit gleichen Theilen destillirtem Wasser verdünnen, wogegen das belgische, holländische, Dubliner und Londoner Apothekerbuch destillirten, die Pharm. *danica*, *fennica*, *oldenburgica*, *polonica* und *suecica* Weinessig zu nehmen vorschreibt; ganz verschieden ist aber das Verfahren der *Pharm. rossica*; nach selber soll das von 4 Unzen kohlensauerm Kali bereitete trockene essigsaure Kali, in 8 Unzen destillirtem Wasser aufgelöst, mit 2 Unzen gereinigtem Salmiakpulver versetzt, zur Trockenheit destillirt, das Destillat aber noch mit so viel Wasser versetzt werden, dafs selbes 16 Unzen betrage, das dann über Kohlenpulver filtrirt wird.

Das aufgelöste essigsaure Ammoniak bildet eine ungefärbte, wasserhelle Flüfsigkeit von schwachem, der Essigsäure ähnlichem Geruch und salzig erwärmenden und etwas stechendem Geschmack, besitzt ein spec. Gew. = 1,067, läfst sich mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnifs mengen, erhitzt entweicht zuerst etwas Ammoniak, dann verflüchtiget sich die sauer gewordene Verbindung ganz; Aetzkali entwickelt hieraus Ammoniak, und concentr. Schwefelsäure Essigsäure.

Von einem untadelhaften Präparate verlangt man, dafs es farbenlos, klar, vollkommen neutral sey, keinen empyreumatischen Geruch besitze, mit verdünnten Säuren versetzt, nicht aufbrause, weder mit salpetersauerm Baryt, noch mit essigsaurem Silber einen Niederschlag gebe, dafs Schwefelwasserstoff keinen Metallgehalt anzeige, endlich dafs es sich ohne allen Rückstand verflüchtige.

b) Essigsaures Kali, zerfliefsliche Weinstein-Blättererde, blätterige Weinsteinerde (*Acetas lixivae*, *Kali aceticum*, *Terra foliata tartari vegetabilis*, *Acetas potassae*). Dieses von *Plinius* schon erwähnte, von *Raimund Lull* im 13. Jahrhunderte als Arzneymittel beschriebene Salz wird gewöhnlich durch Zersetzung des aufgelösten und etwas erwärmten kohlensauern Kalis mittelst verdünnter oder concentrirter Essigsäure, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt, dargestellt, und dann entweder wie vormals (*Pharm. austr.* 1780) vorgeschrieben, bei gelinder Wärme bis zur Trockenheit abgedampft, und so in wohl verstopften Flaschen vorräthig gehalten, oder nachdem man es dem Zerfliefsen überliefs, als Weinstein-Blättererdeflüfsigkeit (*Liquor terrae foliatae tartari*) als Arzneymittel verabreicht; allein da besagtes Salz seiner zerfliefslichen Beschaffenheit wegen nie in trockener (Pulver-) Form, sondern nur in aufgelöstem Zustande verordnet werden kann, so wird das aufgelöste oder flüfsige essigsaure Kali (*Acetas lixivae solutus*, *Liquor kali acetici*) gegenwärtig nach

Vorschrift der österr. Pharmacopöe folgendermassen bereitet: 1 Pf. des einfach kohlensauern Kalis wird in einer hinreichenden Menge verdünnter Essigsäure aufgelöst, damit eine neutrale Flüfsigkeit entstehe, die man filtrirt, und dann bei gelinder Wärme auf 3 Pf. verdunstet.

Zu bemerken ist:

a) Die Zersetzung des kohlensauern Kali mittels der verdünnten Essigsäure nimmt man, wie S. 1033 unter b) beschrieben, vor; wendet man hierzu die bei Destillation des Essigs zuerst übergehenden Antheile Flüfsigkeit an, so ist das Präparat, wie gleichfalls S. 1031 c) bemerkt, mehr oder weniger bräunlichtgelb, das wohl an sich von keiner besondern Bedeutung ist, und durch Kochen mit Kohlenpulver, dann Filtriren benommen werden kann; nimmt man concentrirte Essigsäure, so fällt solches jederzeit wasserhell aus. Früher hatte man die Entfärbung des Salzes auch dergestalt vorgenommen, dafs man es einige Zeit bei etwas starkem Feuer geschmolzen, dann aufgelöst, filtrirt und neutralisirt hat, wo ein Theil Essigsäure gänzlich zerstört, Kohle ausgeschieden wurde, die entfärbend wirkt, demnach ein Zusatz von $\frac{1}{16}$ Kohle mehr entsprechend ist.

b) Die Abdampfung der Flüfsigkeit mufs jederzeit bei gelinder Wärme, und zwar am besten in einem steingutenen oder zinnernen Gefäfse geschehen, denn nicht nur dafs bei raschem Erhitzen Essigsäure mitgerissen und das Salz basisch wird, sondern die sich an der Wand des Abdampfgefäfses abgelagerten Antheile erleiden auch eine Zersetzung, was selbst zur Färbung der Salzmasse Anlafs gibt.

c) Man verdunstet die Flüfsigkeit lieber etwas mehr, als weniger, und untersucht sie dann, ob sie vollkommen neutral ist; widrigenfalls sie mit concentrirter Essigsäure versetzt, und nöthigenfalls über gröblichem, gut ausgewaschenem Kohlenpulver filtrirt werden müfste.

d) Versteht es sich wohl von selbst, dafs man zur Darstellung dieses Salzes ein reines kohlensaures Kali und eine reine Essigsäure verwenden mufs; in Fällen, wo man es zur Darstellung anderer essigsaurer Salze, z. B. des essigsauern Silbers oder Quecksilbers, zur Darstellung des Radicalessigs verwenden will, kann man das mittelst eines minder reinen kohlensauern Kali dargestellte Salz auch folgendermassen reinigen:

Man dampfe die neutralisirte Salzlauge bei gelinder Wärme und beständigem Umrühren zur Trockenheit ab, das so erhaltene Salz bringe man auf ein Filtrum, und lasse es an einem feuchten Orte zerfliefsen, das durchgegangene läfst sich dann weiter benützen. — Man kann auch essigsaures Kali im Wege der doppelten Wahlverwandtschaft, und zwar dergestalt bereiten, dafs man essigsauern Kalk durch kohlen- oder schwefelsaures Kali zersetzt, wobei schwer löslicher, kohlen- oder schwefelsaurer Kalk gefällt wird, essigsaures Kali aber aufgelöst bleibt, jedoch erfolgt die Zersetzung mittelst schwefelsauerm Kali, wie ich mich mehrmals überzeugt habe, nie vollständig, und so auch nicht, wenn man nach *Bucholz's* Angabe eine siedende Auflösung von 7 Theilen schwefelsauerm Kali durch nach und nach eingetragene 8 Theile Bleyzucker zersetzt, denn die Flüfsigkeit enthält sowohl schwefelsaures Kali, als auch essigsaures Bley *), welch letzteres nur durch Schwefelwasserstoff, ersteres aber durch essigsauern Baryt zersetzt werden kann, demnach diese Methode zu pharmaceutischen Zwecken nie in Anwendung gebracht werden sollte, wie sie auch an sich ungesetzlich ist.

Die Bildung dieses Präparates beruht auf dem Acte der einfachen Wahlverwandtschaft, indem nämlich die Kohlensäure des Kalis durch die Essigsäure ausgeschieden wird, welch letztere mit der erwähnten Basis das essigsaure Kali liefert. — Nach den übrigen Pharmacopöen wird dieses Salz entweder in festem oder auch flüfsigem Zustande vorräthig gehalten, und zwar wird meist die Auflösung, nachdem sie zuvor bis zur Syrupsdicke abgedampft wurde, nochmals mit wässeriger Essigsäure neutralisirt, filtrirt, und bei gelinder Wärme zur Trockenheit eingedunstet. Nach einigen Vorschriften wird die neutralisirte Flüfsigkeit zur Trockenheit abgedampft, die Salzmasse wieder in destillirtem Wasser (oder Weingeist) aufgelöst, filtrirt und dann neuer-

*) Der Niederschlag selbst aber auch eine Doppelverbindung von schwefelsauerm Bleyoxyd und schwefelsauerm Kali; es tritt nämlich ein Zeitpunct ein, wo die Reaction der Salze nicht mehr erfolgt, man mag die Quantität des einen oder des andern Salzes vermehren.

lich zur Trockenheit gebracht, es bildet so leichter Blättchen, die aber basisch sind.

Das flüssige essigsaure Kali wird von sehr verschiedener Concentration vorräthig gehalten; so läfst die *Pharm. bavarica* concentrirte Essigsäure durch kohlensaures Kali neutralisiren und die Flüssigkeit, welche ein spec. Gew. von 1,230 — 1,235 hat, aufbewahren. Nach der preufsischen, holländischen, dänischen, hessischen, sächsischen, polnischen und russischen Pharmacopöe soll ein Theil des trockenen essigsauern Kalis in 2 Theilen destillirtem Wasser aufgelöst werden, welche Flüssigkeit dann ein spec. Gew. von 1,140 — 1,150 haben wird. Einige (z. B. das belgische, französische, hamburger, sardinische u. a.) Dispensatorien schreiben zur Neutralisation des kohlensauern Kalis Essig vor, wornach ein gefärbtes, mit aufserwesentlichen Bestandtheilen beladenes Präparat erhalten wird. — Die vormals gebrauchte *Tinctura antimonii Thedeni*, welche man sich durch Neutralisiren der scharfen Spiefsglanztinctur (S. 612 in der Anm.) mittelst Essigsäure darstellte, ist alkoholisch essigsaures Kali.

Das essigsaure Kali bildet gewöhnlich weifse, etwas glänzende Blättchen oder dergleichen Schuppen, und kann sonach nur schwierig (in etwas basischem Zustande) in Nadeln oder Prismen crystallisirt erhalten werden; es ist geruchlos, besitzt aber einen salzig erwärmenden, gelinde stechenden Geschmack, an der Luft zerfliefst es, ist im Wasser und Weingeist leicht löslich, in der Hitze schmilzt es zu einer dunkeln öhligen Flüssigkeit, die weiter erhitzt, zersetzt, indem die Essigsäure selbst zerstört wird, und dann kohlensaures Kali (S. 1003) zurückbleibt.

Das flüssige wässerige Präparat bildet eine wasserklare oder nur wenig gelb gefärbte Flüssigkeit, die ein spec. Gew. von 1,200 besitzt, sich mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse mischen läfst, und

sonst im Geschmacke etc. mit dem trockenen Salze übereinkömmt.

Ein reines Präparat soll ungefärbt seyn, weder das Lakmus- noch Curcumapapier verändern, mit dem doppelten Gewichte Weingeist vollkommen auflöslich oder mischbar seyn, ohne Salz abzusondern, die wässerige Solution weder durch salpetersauern Baryt oder essigsaures Silberoxyd einen salzigen, noch durch Schwefelwasserstoff einen Metallgehalt anzeigen, endlich durch kohlensaures Kali und Schwefelsäure nicht getrübt werden.

c) Essigsaures Natron, crystallisirbare Blättererde (*Acetas sodae, Natrum aceticum, Terra foliata tartari sicca seu crystallisata, Acetas natricus*). Dieses Salz wurde von *Friedrich Mayer* 1767 dargestellt; die Vorschrift der österr. Pharmacopöe zu dessen Darstellung lautet: Man nehme eine beliebige Menge verdünnter Essigsäure, erhitze sie in einem silbernen oder zinnernen Gefäfse, und löse in derselben so viel kohlensaures Natron auf, als zur vollkommenen Neutralisation nöthig ist, filtrire die Flüfsigkeit, dampfe sie bis zum Crystallisationspuncte ab, und bewahre die getrockneten Crystalle auf.

Zu bemerken ist:

a) Man kann die Bildung des essigsauern Natrons auch umgekehrt, nämlich dergestalt vornehmen, dafs man eine beliebige Menge kohlensaures Natron mit etwas destillirtem Essig in einem zinnernen oder auch steingutenen Gefäfse übergiefst, erwärmt und dann die Neutralisation mit verdünnter Essigsäure weiter, wie S. 1033 b) beschrieben, vornimmt.

b) Um schönere Crystalle zu erhalten, setzt man gewöhnlich etwas kohlensaures Natron im Ueberschufs zu, jedoch nie mehr, als $\frac{1}{24}$ der früher angewendeten Menge, was aber im Grunde ganz überflüfsig ist.

c) Sollte die Salzlauge gefärbt seyn, so wird sie, wie beim vorigen Präparate angegeben, mit wohl ausgeglühten und gut ausgewaschenem Kohlenpulver behandelt, auf welche Weise man auch mit den Crystallen, nachdem man sie im Wasser wieder aufgelöst hat, verfährt.

d) Das Abdampfen, was in den oben erwähnten Gefäfsen zu geschehen hat, darf, besonders gegen Ende der Operation,

nicht zu sehr beschleuniget werden, damit man theils schönere Crystalle bekomme, theils auch damit das Salz keine Zersetzung erleide.

e) Das Trocknen dieses Salzes geschieht zwischen Fliefspapier, um es vor dem Verwittern zu schützen, die Aufbewahrung in wohl verschlossenen Gefäfsen. — Auch dieses Salz kann man im Wege der doppelten Wahlverwandtschaft erhalten, und zwar indem man aufgelösten, mässig concentrirten, essigsauern Kalk durch kohlen- oder schwefelsaures Natron zersetzt, wo vermög Tauschverbindung essigsaures Natron gebildet, das aufgelöst, und nach Beschaffenheit des angewendeten Zersetzungsmittels, kohlen- oder schwefelsaurer Kalk gefällt wird; jedoch ist wie bereits beim essigsauern Kali angeführt, durch schwefelsaures Natron keine vollständige Zersetzung des essigsauern Kalkes zu bewirken, wie sich auch Gyps in der salzigen Flüfsigkeit (S. 917) aufgelöst hält; will man sonach ein reines Präparat darstellen, so mufs das erhaltene Salz in 3 Theilen Wasser aufgelöst und umcrystallisirt oder zur Trockenheit abgedampft, und mit starkem Weingeist behandelt werden, wodurch sich der Gyps völlig abscheidet; durch Abdestilliren des Weingeistes und neuerliches Crystallisiren wird das Salz völlig rein gemacht, welche Proceduren aber die besondern Vortheile des Verfahrens aufwiegen. Verwerflich ist jedoch jene Methode, sich dieses Präparat durch gegenseitige Zerlegung des essigsauern Bleyes durch kohlen- oder schwefelsaures Natron zu verschaffen, da solches bei einer nur etwas unachtsamen Manipulation bleyhältig seyn kann, und man daher Gift statt eines Arzneymittels erhalten würde.

Die Bildung des essigsauern Natrons beruht gleichfalls auf der einfachen Zersetzung des kohlensauern Natrons durch die Essigsäure und Ausscheiden des kohlensauern Gases. Mit diesem Verfahren stimmen die Angaben aller übrigen Pharmacopöen überein.

Das essigsaure Natron bildet ungefärbte, durchsichtige und gestreifte Prismen oder pyramidalische Säulen, hat einen salzigen, etwas bitterlich kühlenden Geschmack, verwittert bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, mehr bei vorwaltendem Natron oder an warmer Atmosphäre; es braucht nicht ganz 3 Theile kaltes und weniger als gleiche Theile heifses Wasser

zur Lösung, auch vom Weingeist wird es leicht aufgenommen; in der Hitze schmilzt es in seinem Crystallwasser, verliert solches und bildet dann ein weifses Pulver, das stärker erhitzt, zersetzt wird, so, dafs dann kohlensaures Kali zurück bleibt; mit Vitriolöhl übergossen entwickelt sich gleichfalls Essigsäure.

Die Verunreinigungen dieses Salzes geben sich durch die Unlöslichkeit in starkem Weingeist, dann dafs die wässerige Solution durch salpetersauern Baryt schwefelsaure, durch essigsaures Silber aber salzsaure, ferner durch kohlensaures Natron erdige, und durch Galläpfeltinctur metallische Beimengungen anzeigt, zu erkennen; endlich darf es keine bedeutend merkliche alkalische Reaction besitzen, sohin mit Säuren auch nicht aufbrausen.

d) Essigsaurer Kalk (*Acetas calcis*) dient nicht sowohl als Arzneymittel, sondern, wie bereits schon vorgekommen, zur Darstellung anderer essigsaurer Salze, der Essigsäure selbst, des kohlensauern Natrons (S. 941) u. s. w.; hierzu wird er durch Auflösen des reinen oder kohlensauern Kalkes in verdünnter Essigsäure bereitet; durch Abdampfen dieser Auflösung erhält man seidenglänzende Nadeln, die einen salzig stechenden Geschmack besitzen, an der Luft unverändert bleiben, in warmer Atmosphäre aber verwittern, sich im Wasser leicht, im Alkohol schwer lösen lassen; bei + 80° R. verliert er sein Crystallwasser, etwas stärker erhitzt, phosphorescirt er, und wird dann zersetzt.

e) Essigsaurer Baryt (*Acetas barytae*) dient als Reagens auf Schwefelsäure in essigsauern oder andern Salzen, wo man die Gegenwart der Salzsäure des salzsauern Baryts, anderweitiger Reactionen wegen, vermeiden will; selber kann vorzüglich durch Zersetzung des kohlen- oder hydrothionsauern Baryts mittelst verdünnter Essigsäure, darauffolgendes Abdampfen und Crystallisiren erhalten werden. Er crystallisirt in ungefärbten durchsichtigen, schiefen, unregelmässig 8seitigen Prismen oder Nadeln, die einen bitterlich salzig scharfen Geschmack besitzen; an der Luft

fatesciren, sich im Wasser leicht, im Alkohol schwerer auflösen, und in der Hitze in kohlensauern Baryt übergehen.

f) Essigsaures Zinkoxyd (*Acetas zinci*) bildet sich durch unmittelbares Auflösen des Zinkoxydes in Essigsäure, wie auch dann, wenn man Bleyzuckerlösung mit schwefelsauerm Zinkoxyd in Berührung *) bringt, wo schwefelsaures Bleyoxyd sich absetzt, besagtes Salz aber aufgelöst bleibt, das dann nach erfolgter Concentration in kleinen glänzenden ungefärbten Blättchen herauscrystallisirt, die einen herb metallischen Geschmack besitzen, sich luftbeständig zeigen, im Wasser wie auch im Weingeist auflösen lassen.

g) Essigsaures Bleyoxyd. Nach der genauern Bestimmung von *Berzelius* unterscheidet man 3 Verbindungen der Essigsäure mit dem Bleyoxyd, und zwar:

α) Einfaches oder neutrales essigsaures Bleyoxyd, welches mit 3 Verhältnifsen Wasser verbunden, den sogenannten Bleyzucker oder crystallisirtes essigsaures Bleyoxyd (*Acetas plumbi crystallisatus*, *Plumbum oxydatum aceticum*, *Acetas plumbicum crystall.*) darstellt, das man früher für ein saures Salz hielt, dem *Basilius Valentinus*, wahrscheinlich auch noch früher bekannt war, und seiner häufigen Anwendung wegen durch Auflösen der Bleyglätte, zuweilen auch des gekörnten Bleyes (bei diesem aber unter Einwirkung der Luft) in destillirtem Bier-, Getreid-, in neuern Zeiten auch in gereinigtem Holzessig, darauffolgendes Abdampfen bereitet wird, wie dieses unter dem betreffenden Artikel als Waare im 1. B. S. 188 u. s. w. beschrieben wurde. Der käufliche Bleyzucker kann, je nach der Reinheit des Bley-

*) Manchmal werden beide Salze zu Augenwassern verordnet; soll obige Decomposition der Salze absichtlich statt finden, so sollte auch die Absonderung des schwefelsauern Bleyoxydes durch Filtriren angezeigt seyn.

oxydes, der Säure, und auch der Manipulation, ob man nämlich die Salzmasse anbrennen liefs oder nicht, mehr oder weniger zum pharmaceutischen Gebrauche geeignet seyn; ist er blofs verwittert oder wegen beigemengtem, basisch essigsauerm Bleyoxyd undeutlich crystallisirt, sonst aber rein, so genügt es, 1 Theil desselben (wie nach mehreren Pharmacopöen vorgeschrieben) in 2 Theilen heifsem destillirtem Wasser, dem man $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{8}$ Theil verdünnte Essigsäure zugesetzt hat, aufzulösen, die Solution zu filtriren und zum Crystallisiren zu bringen; enthält er zugleich Kupfer oder Eisen, so kann man die Auflösung mit Bleyblättchen digerirt oder mit frisch gefälltem Bleyoxyd kochen, bis selbe ganz rein geworden, dann mit Essigsäure wieder versetzen und zum Anschiefsen bringen, und als gereinigten Bleyzucker (*Saccharum saturni depuratum*, *Acetas plumbi depuratus*, *Plumbum aceticum depuratum*) aufbewahren. Enthält der im Handel vorkommende Artikel aber brenzliche Essigsäure, so ist dessen Reinigung schwierig, und meist mit Verlust verbunden *), weswegen die österr. Pharmacopöe vorschreibt, sich durch Kochen einer beliebigen Menge Mennigs mit einer hinreichenden Quantität destillirtem Essig in einem irdenen glasurten Gefäfse, darauf folgendes Filtriren der bewirkten Auflösung und Abdampfen zum Crystallisationspuncte, Bleyzucker zu bereiten und solchen dann vorräthig zu halten.

Zu bemerken ist:

a) Statt des Mennigs sollte man sich nicht unbedingt erlauben, Bleyglätte zu nehmen, da letztere als Nebenproduct erhalten, minder rein ist als erstere, deren Beimengungen in der Regel in der verdünnten Essigsäure nicht löslich sind.

b) Die Essigsäure soll, um ein reines Präparat zu erhalten,

*) Man mufs nämlich den Bleyzucker, wie das brenzlich essigsaure Kali (S. 1046) durch rasches Erhitzen, Auflösen im Wasser über Kohlenpulver filtriren und mit concentrirter Essigsäure neutralisiren etc. behandeln.

vorzüglich frey von allen Beimengungen, dann in genügender Menge vorhanden seyn, damit sich kein basisch essigsaures Bleyoxyd bilden könne, deſswegen muſs, besonders vor der Crystallisation, die Lauge untersucht werden, ob sie das Curcuma- oder rothe Lakmuspapier verändert, und wenn dieſs der Fall ist, etwas concentrirte Essigsäure zugegeben werden, was auch mit der Mutterlauge, welche nämlich von den Crystallen abgegossen worden, vor der weitern Concentration zu geschehen hat.

c) Um schöne Crystalle zu bekommen, darf nur sehr langsam und bei gelindem Feuer, am besten in steingutenen oder porzellänenen Gefäſsen abgedampft, dann selbe bedeckt an einem kühlen ruhigen Orte hingestellt werden.

d) Das Trocknen der Crystalle muſs, da sie leicht an der Oberfläche efloresciren, nur an einem mässig warmen Orte, mit Papier bedeckt, und so auch die Aufbewahrung vor Einfluſs der Luft geschützt, geschehen.

Erklärung. Mennig geht als sogenanntes Hyperoxydul mit Säuren, wie S. 821 gezeigt, keine salzartigen Verbindungen ein, obwohl er von concentrirter Essigsäure aufgenommen werden kann, welche Auflösung aber schon durch Einfluſs der Luft und Concentration in essigsaures Bleyoxyd und Bleyhyperoxyd zerfällt, welch letzteres, wie am oben angezeigten Orte erwähnt, durch höhere Oxydation des einen und partielle Desoxydation des andern Theiles vom Mennig entstanden ist, während dieser sich mit der Essigsäure verbunden hat. Die übrigen Pharmacopöen lassen theils den käuflichen Bleyzucker auf die angegebene Weise reinigen, theils schreiben sie solchen durch Behandlung der Bleyglätte, des Mennigs oder des Bleyweiſses mit destillirtem Essig vor, welch letzteres dann aber frey von Kreide seyn müſste.

Der Bleyzucker bildet nämlich farbenlose durchsichtige, geschobene, 4seitige Säulen mit pyramidalischen Endflächen, besitzt einen süſs zusammenziehenden Geschmack, und wirkt giftig, der Luft ausgesetzt verwittert er an der Oberfläche etwas, und ist wegen einem geringen Verlust an Essigsäure und Anziehen von Kohlensäure nicht mehr vollkommen im Wasser

löslich, von letzterm braucht er 2 Theile, und ist im heifsen noch mehr, wie auch in 8 Theilen Alkohol löslich; einer gelinden Wärme ausgesetzt, verliert er den gröfsten Theil seines Wassers; wird er stärker erhitzt, so schmilzt er, verliert gleichfalls das Wasser, und mit selbem auch etwas Säure, wornach eine weifse Masse zurück bleibt; stärker erhitzt wird er gänzlich zersetzt, die Essigsäure entweicht gröfstentheils im zersetzten Zustande als brenzlicher Essiggeist (*Spiritus saturni* der Alten), wornach metallisches Bley mit Kohle gemengt zurück bleibt; zersetzt wird er durch Alkalien, die meisten Säuren, dann durch sehr viele Salze vermöge doppelter Wahlverwandtschaft auf nassem und trockenem Wege; auch organische Substanzen bringen in der Bleyzuckerlösung einen Niederschlag hervor, daher er auch vorzüglich gebraucht wird, um Verbindungen des organischen Reiches zu zersetzen, so wie er auch als Reagens auf verschiedene Körper (S. 308) dient.

Die Reinheit dieses Salzes ergibt sich aus der ungefärbten Beschaffenheit, der vollständigen Auflöslichkeit in destillirtem Wasser, dann dafs die Auflösung mit eisenblausauerm Kali nur einen weifsen Niederschlag gebe, und mit Ammoniak nicht blau werde, endlich concentrirte Schwefelsäure nur reine Essigsäure (S. 1036) entwickele.

Löset man nach Vorschrift der österr. Pharmacopöe 2 Unzen essigsaures Bleyoxyd in 1 Pf. destillirtem Wasser auf, so erhält man das aufgelöste essigsaure Bleyoxyd, auch Bleyessig (*Acetas plumbi solutus*, *Acetum lithargyri*, *Acetum saturnium*) genannt, welches aber von jenem nach der ältern österr. und so auch nach mehreren andern Pharmacopöen bereiteten Fluidum wesentlich verschieden ist, da dieses basisch, jenes aber neutrales essigsaures Bleyoxyd enthält.

Besagte Auflösung ist eine farbenlose Flüfsigkeit, die den zusammenziehenden Geschmack des Bleyzuckers und ein spec. Gew. = 1,095 besitzt, sich mit Wasser und Weingeist vermischen läfst, und durch

kohlen-, salz- und schwefelsaure Salze zersetzt wird.

β) Basisch essigsaures Bleyoxyd, halbessigsaures Bleyoxyd (*Subacetas plumbi*, *Plumbum semiaceticum*) wird erhalten, wenn man das einfach essigsaure Bleyoxyd im Wasser auflöset, und mit dem halben Gewichte Bleyoxyd (geglühte Glätte S. 820) kocht, digerirt, oder auch nur unter öfterm Umschütteln längere Zeit stehen läfst, bis nichts mehr aufgenommen wird; aus der concentrirten Auflösung schiefst es, obgleich schwierig in weifsen undurchsichtigen Blättchen an; aus der concentrirten Auflösung durch Alkohol gefällt, stellt es eine weifse uncrystallisirbare, alkalisch reagirende Masse dar, die weniger süfs zusammenziehend, als das vorige Salz schmeckt, sich in 30 Theilen Wasser vollkommen, aber im Alkohol nicht auflöset, welche Auflösung sehr leicht durch Kohlensäure (S. 827), sohin auch durch Einflufs der atmosphärischen Luft und durch die meisten Salze und andere Substanzen zersetzt wird.

Die Auflösung dieses Salzes ist, wie vorhin gesagt, nach den übrigen Pharmacopöen der officinelle Bleyessig *) (*Subacetas plumbi liquidus*, *Acetas superplumbicus aquosus*, *Liquor acetatis plumbi basicae*, *Solutio plumbi acetici basici*), welche nach Angabe mehrerer derselben dadurch dargestellt werden soll, dafs man die in 4 Theilen destillirtem Wasser bewirkte Solution von 1 Theil Bleyzucker mit $\frac{1}{3}$ Bleyglätte unter beständigem Umrühren einigemal aufwallen läfst, die Flüfsigkeit dann filtrirt und aufbewahrt.

Die Vorschriften der meisten Dispensatorien weichen aber sehr in Hinsicht der Concentration, sohin des Verfahrens selbst, von einander ab, was besonders nach einigen Angaben defswegen der Fall ist, weil

*) Da man früher den Bleyzucker für ein saures Salz hielt, so nannte man diesemnach obige Flüfsigkeit neutrales essigsaures Bleyoxyd (*Liquor plumbi acetici neutralisati*).

mehrere derselben Bleyessig von zweyerley Concentration, nämlich eine von gröfserm Gehalt an basisch essigsauerm Bleyoxyd, die man unter der Bezeichnung *Extractum saturni*, *Acetum plumbi concentratum*, die andere viel verdünntere als *Acetum lithargyri seu plumbi vel saturnium* begreift, bereiten lassen. Die preufsische Pharmacopöe gibt folgende Vorschrift: 6 Unzen Bleyzucker werden mit 3 Unzen feingeriebener Bleyglätte zusammengerieben, und mit 24 Unzen destillirtem Wasser unter öfterm Umschütteln längere Zeit in Berührung gesetzt, die klare Flüfsigkeit dann aufbewahrt; sie soll ein spec. Gew. = 1,230 bis 1,240 haben. Das bayerische Dispensatorium läfst das Bleyextract durch Aufkochen von 1 Theil Bleyglätte, 3 Theilen Bleyzucker und 9 Theilen Wasser in einer kupfernen Pfanne bereiten, das ein spec. Gew. von 1,360 besitzen soll; die *Phar. saxonica* läfst 1 Theil Bleyzucker, $1\frac{1}{2}$ Theil Bleyglätte und 25 Theile Wasser so lange kochen, bis ein Unzengläschen $1\frac{1}{2}$ Unze von dieser Flüfsigkeit faist, was sonach einem spec. Gew. = 1,500 entspricht. Die *Pharm. gallica* läfst 5 Theile Bleyzucker, 1 Theil gepulverte Bleyglätte mit 9 Unzen heifsem Wasser digeriren.

Nach vielen andern Pharmacopöen ist der Bleyessig durch Kochen der Bleyglätte mit Essig zu bereiten, jedoch wird die Zeit zum Kochen (oder Digeriren) und die Concentration des Präparates sehr verschieden angegeben, dessen Gehalt an basisch essigsauerm Bleyoxyd schon defswegen ungleichförmig ausfallen mufs, da der rohe Essig nicht nur einen ungleichen Säuregehalt, sondern auch mehr oder weniger extractive Theile, andere Säuren und aufserwesentliche Nebenbestandtheile enthält, die theils aufgelöst bleiben, theils mit dem Bleyoxyd unlösliche Verbindungen eingehen, sonach mit der, gewöhnlich bei grofsem Ueberschufse von Bleyoxyd — wie es nach der Vorschrift der ältern österr. und mehrerer anderer Pharmacopöen der Fall war, und wo man 1 Pf. Bleyglätte mit

4 Pf. rohen Essig bis zur Hälfte einkochen liefs — gebildeten 3ten Verbindung, nämlich dem überbasisch essigsauerm Bleyoxyd im Rückstande enthalten sind, der keineswegs zur Darstellung des Diachylonpflasters verwendet werden kann, da selbes mit jenem bereitet, wie ich aus Erfahrung weifs, eine schmierige Beschaffenheit erlangt.

Da sich jedoch ältere Thierärzte etc. an die wasserhelle Beschaffenheit des Bleyessigs nicht gewöhnen können, so kömmt der Apotheker häufig in die Lage, ein solch gefärbtes Präparat darstellen zu müssen, welches man sich sonach dadurch verschafft, dafs man 1 Theil (ausgeglühte) Bleyglätte mit 10 bis 12 Theilen gutem Wein- oder Getreideessig unter häufigem Umrühren bei gelinder Wärme so lange kocht, bis das Fluidum rothes Lakmuspapier bläut, und ein spec. Gew. von 1,110 bis 1,120 erlangt hat, wornach man selbes filtrirt und aufbewahrt. — Soll selbes aber dem Bleyextract entsprechen, so mufs deren spec. Gew. wenigstens 1,250 seyn. — Nach einigen Vorschriften soll Mennig oder Bleyweifs statt der Glätte genommen werden.

Das auf die zuerst angeführte Art dargestellte Präparat bildet eine ungefärbte klare Flüfsigkeit von sehr süfs-zusammenziehenden Geschmack und alkalischer Reaction, indem sie nämlich das rothe Lakmuspapier bläut und das Curcumapapier bräunt; durch Einfluss der atmosphärischen Luft wird sie partiell zersetzt, indem sich kohlensaures Bleyoxyd, und auch zum Theil überbasisch essigsaures Bleyoxyd an die Wände der Gefäfse und auch am Boden derselben absetzt, und sonach die Flüfsigkeit wieder, nach Verhältnifs des Absatzes in einfach essigsaures Bleyoxyd übergeht. Mit destillirtem Wasser läfst sie sich vermischen, mit Alkohol scheidet sich, je nach dessen Stärke, die basische Verbindung heraus; auch durch viele andere Stoffe, z. B. durch Gummischleim erfolgt eine Zersetzung dieser Flüfsigkeit.

Das mit gemeinem Essig bereitete Präparat unterscheidet sich durch die mehr oder weniger dunkelweingelbe Farbe, und dafs der hieraus entstehende

Absatz gleichfalls gelblicht ist, insbesondere hat das Bleyextract, auch Bleybalsam (*Extractum seu Balsamum saturnium* eine dickliche Consistenz und sonach ein gröfseres spec. Gew.

In Bezug auf die Reinheit dieser Präparate ist zu bemerken, dafs sie nicht kupfer- oder eisenhältig seyen, was aber bei der völlig basischen Verbindung nicht der Fall seyn kann, defswegen auch in Fabriken die Bildung der basischen Auflösung in kupfernen Gefäfsen vorgenommen werden kann; nur wenn zu deren Bildung nicht genug Bleyoxyd vorhanden ist, wird Kupfer oder Eisen aufgenommen.

Eine dritte Bleyflüfsigkeit ist das sogenannte *Goulard*'sche Wasser oder Bleywasser (*Aqua vegeto-mineralis Goulardi*, *Aqua saturnia*, *Aqua acetatis plumbici*, *Acetas plumbi dilutum*, *Aqua acetatis superplumbici*), welches nach Vorschrift der bayerischen Pharmacopöe dadurch bereitet wird, dafs man 1 Theil aufgelöstes essigsaures Bleyoxyd mit 24, nach dem preufsischen u. a. Dispensatorien aber 48 Theilen destillirtem Wasser verdünnt, wozu nach andern Angaben noch 4 Theile 22° Weingeist zugesetzt werden soll; jedoch verlangt man häufig, dafs dieses äufserliche Arzneymittel eine milchige Beschaffenheit besitzen soll, die zwar zum Theil durch den Alkohol bei Anwendung von Bleyextract, sonst auch durch das angewendete Brunnen-statt des destillirten Wassers hervorgebracht wird, demnach dieses dann salz-, schwefel- und kohlensaures Bleyoxyd (S. 348) schwebend enthalten wird, die dieser Flüfsigkeit besagtes Ansehen geben, und je nach der Concentration des dazu verwendeten Bleyessigs, auch mehr oder weniger unverändertes essigsaures Salz enthalten wird.

γ) Das überbasisch oder sechstel-essigsaure Bleyoxyd bildet sich, wie bereits gesagt, wenn man verdünnte Essigsäure mit viel Glätte oder Bleyzuckerlösung mit Bleyoxyd anhaltend kocht, eben so wenn Bleyessig mit überschüssigem Ammoniak zersetzt wird; es stellt ein weifses schwerlösliches crystallisirbares Pulver dar.

h) Essigsaures Eisenoxydul (*Acetas oxyduli ferri*, *Acetas ferrosus*) erhält man sowohl durch unmittelbares Auflösen des Eisenoxyduls in Essigsäure,

oder wenn man das Metall selbst, oder einfach Schwefeleisen mit verdünnter Essigsäure aufser Luftzutritt in Berührung bringt; aus der blafsgrünen Auflösung setzen sich kleine grüne prismatische Crystalle ab, die aber durch Einwirkung der Atmosphäre, so wie auch die Auflösung verändert werden, indem sie Sauerstoff anziehen, und in Oxydsalz übergehen, was bei der Auflösung unter Absetzung vom basischen Salze erfolgt; die wässerige Auflösung desselben findet zuweilen unter dem Namen *Acetas ferri liquidus* — und 1 Theil des Salzes in 8 Theilen Weingeist aufgelöst, als *Tinct. acetatis ferri Tinct. martis adstringens*, Anwendung. Das essigsaure Eisenoxyd (*Acetas oxydi ferri*, *Acetas ferricus* erhält man am besten durch Auflösung des frischgefällten und ausgesüfsten Eisenoxydhydrats in concentrirter Essigsäure mit Hülfe gelinder Wärme und fleifsigem Umschütteln, bis nichts mehr aufgenommen wird, wornach man eine rothbraune Flüfsigkeit von stark zusammenziehendem Geschmack erhält, welche während dem Abdampfen Essigsäure verliert, und dann ein braunrothes Magma bildet, das an der Luft Feuchtigkeit anzieht, durch grofse Verdünnung aber beinahe ganz in Oxyd und Säure zerfällt; in Verbindung mit Essigäther und Weingeist macht dieses Salz die *Klapproth*'sche Eisentinctur, welche nach mehreren Pharmacopöen unter den Namen *Tinctura ferri acetici aetherea Klapprothii*, *Acetas oxydi ferri liquidus*, *Liquor acetatis ferri aethereus*, *Aether aceticus ferratus Klapprothii* officinell ist. Die preufsische und bayerische Pharmacopöe geben zu deren Darstellung folgende Vorschrift: Man bereitet sich durch Fällen einer gehörig verdünnten Auflösung des salzsauern Eisenoxydes (S. 778) mittelst der genau hierzu nöthigen Menge Aetzkalilauge, gehöriges Auswaschen des Niederschlages, Einschlagen zwischen Fliefspapier, bis selber nicht mehr feucht wird, dann Auflösen in concentrirter Essigsäure, wie eben beschrieben, gesättigtes, flüfsiges, essigsaures Eisenoxyd; zu 9 Unzen dieser filtrirten Flü-

fsigkeit setze man 1 Unze Essigäther und 2 Unzen höchst rectificirten Weingeist.

Dieses Präparat hat eine dunkelrothbraune Farbe, ist fast undurchsichtig, hat den Geruch nach Essignaphta und einen säuerlich eisenhaften geistigen Geschmack, ein spec. Gew. von 1,020, läfst sich mit Wasser und Weingeist mischen, dann in verschlossenen Gefäfsen unverändert aufbewahren.

Sie darf keine überschüssige Säure und andere Beimengungen, insbesondere Kupfer enthalten, sonach durch Ammoniak das Eisen gänzlich herausgefällt, und die Flüfsigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, durch Blutlaugensalz keine Trübung geben.

i) Essigsaures Kupferoxyd. Man nimmt gegenwärtig folgende Verbindungsstufen zwischen Essigsäure und Kupferoxyd an:

α) Neutrales essigsaures Kupferoxyd, sonst auch unter dem Namen destillirter oder crystallisirter Grünspan (*Acetas cupri*, *Cuprum oxydatum aceticum*, *Aerugo crystallisata seu destillata*, *Crystalli veneris*) bekannt, bildet sich durch unmittelbare Verbindung der Bestandtheile, wie auch wenn man gewöhnlichen Grünspan in destillirtem Essig auflöset, die Flüfsigkeit dann abdampft und zum Crystallisiren bringt, wie 1. B. S. 168 näher beschrieben, da solcher fabriksmässig bereitet und in Handel gebracht wird; auch durch Zersetzung des aufgelösten essigsauern Bleyoxydes durch eine Kupfervitriolsolution vermög gegenseitigem Austausch der Bestandtheile, wo nämlich schwefelsaures Bleyoxyd gefällt, essigsaures Kupferoxyd aber aufgelöst bleibt, läfst sich dieses Salz darstellen, welcher Auflösung man aber, um deutlichere Crystalle zu erhalten, etwas concentrirte Essigsäure zusetzen mufs.

Das essigsaure Kupferoxyd bildet mit Crystallwasser verbunden, dunkelgrüne, durchsichtige, glasglänzende, geschobene und zugeschärfte, 4seitige Säulen, die einen widerlich metallisch zusammenziehenden Ge-

schmack besitzen, an der Atmosphäre oberflächig verwittern, und sich demnach mit einem blaugrünen Pulver überziehen; es braucht etwas mehr als 13 Theile kaltes und 5 Theile siedendes Wasser zur Auflösung, wie es auch in 14 Theilen heifsem Weingeist löslich ist; in höherer Temperatur verknistert es, und wird dann, ohne eigentlich zu schmelzen, zersetzt, indem sich Wasser, Essigsäure, brenzlicher Essiggeist (S. 1040) nebst Kohlensäure und Kohlenoxydgas entwickeln, und auch etwas essigsaures Kupferoxydul sublimirt, während Kupfer mit Kohle gemengt im Rückstande bleibt; in Berührung der Luft erhitzt, brennt er mit grüner Flamme; durch organische Stoffe, besonders Zucker erleidet er eine Zersetzung.

β) Halbessigsaures Kupferoxyd, woraus vorzugsweise der blaue gemeine Grünspan besteht, der gewonnen wird, wenn man erhitzte Kupferplatten mit Weintrestern, die in der sauern Gährung begriffen sind, schichtet, und der gegenseitigen Einwirkung überläfst, während welcher das Kupfer oxydirt, und in besagtes Salz, jedoch mit Wasser verbunden, verwandelt wird, was gleichfalls fabriksmässig geschieht, und wovon bereits im 1. Bande S. 166 die Rede war. Er besteht aus einer Menge feiner Crystalle, die zerrieben ein hellblaues Pulver geben. — Der grüne oder jener mittelst Essig (1. B. S. 167) bereitete Grünspan hat keine crystallinische, sondern mehr feinkörnige Beschaffenheit, und soll nach *Berzelius* mehr Säure, aber weniger Wasser als die vorige Art enthalten. Uebrigens könnte man den Grünspan aus neutralen essigsauerm Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat bestehend annehmen, um so mehr, da derselbe nach seiner verschiedenen Bereitungsart ein verschiedenes Mischungsverhältnifs besitzt, selbst basisch kohlensaures Kupferoxyd enthalten kann, und sonach auch in seiner Beschaffenheit, insbesondere im Verhalten gegen Wasser etc. abweichen wird.

Die übrigen Verbindungen oben benannter Stoffe

entstehen aus der besondern Behandlung des Grünspans; wird nämlich derselbe mit Wasser übergossen, so schwillt er an, bildet einen weichen Teig, in dem man später kleine blaue Crystall-Schuppen bemerkt, und die sich absondernde Flüfsigkeit enthält neutral essigsaures Kupferoxyd: behandelt man den Grünspan so lange mit kaltem Wasser, als dieses noch etwas aufnimmt, so enthält die Flüfsigkeit (wegen ungleicher Vertheilung der Bestandtheile) nebst neutralem auch noch zwey Drittel essigsaures Kupferoxyd, während ein anderes basisches (Drittel essigsaures) Salz als blaugrünes körniges Pulver zurückbleibt; hat man aber heifses Wasser genommen, so bleibt ein noch mehr (über-) basisches Salz als braunes Pulver zurück, das nämlich nur 2,45 Procent Essigsäure enthält; mässig erhitzt gibt der Grünspan einen Theil seines chemisch gebundenen Wassers ab, und es bleibt 76,5 Procent einer grünen Masse zurück, die aus neutralem und unlöslich (ein Drittel-) basisch essigsauerm Kupferoxyd besteht.

k) Essigsaures Quecksilber und zwar:

α) Essigsaures Quecksilberoxydul (*Acetas hydrargyri oxydulati*, *Hydrargyrum aceticum oxydulatum*, *Acetas hydrargyrosus*). Dieses nach mehreren Pharmacopöen officinelle Salz kann entweder unmittelbar oder im Wege doppelter Wahlverwandtschaft bereitet werden; letztere Methode ist die am häufigsten angegebene; und zwar soll nach Angabe des preufsischen Dispensatoriums 1 Theil der salpetersauern Quecksilberoxydulsolution (S. 728) mit 4 Theilen destillirtem Wasser verdünnt, dann hierzu so lange flüfsiges essigsaures Kali gegeben werden, als noch ein crystallinischer Niederschlag erfolgt, der (nachgänzlicher Beseitigung der Lauge) auf ein Filtrum gesammelt, mit kaltem destillirtem Wasser ausgewaschen, an einem schattigen Orte getrocknet, und so auch aufbewahrt werden soll.

Nach andern Vorschriften sollen 4 Theile crystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul in 30 Theilen

Wasser aufgelöset und hierzu 3 Theile reines *) crystallisirtes essigsaures Natron ebenfalls in 30 Theilen Wasser aufgelöst und mit etwas Essigsäure angeschärft, zugesetzt und Alles ruhig stehen gelassen werden, wornach sich essigsaures Quecksilberoxydul ausscheidet, das man dann wie oben behandelt; jedoch hat das auf beide dieser Arten dargestellte Präparat meist die hierzu verwendeten Salze beigemengt, demnach nachfolgende Methode vorzuziehen wäre: Man verschafft sich, wie S. 689 beschrieben, reines oder auch kohlensaures Quecksilberoxydul, trägt dieses gehörig ausgesüfst in einen ins Sandbad gestellten Kolben, worin sich concentrirte, aber vorher mit gleichen Theilen Wasser verdünnte und erhitzte Essigsäure befindet, nach und nach unter häufigem Umrühren so lange ein, als sich noch etwas auflöset; die Flüfsigkeit wird nun noch heifs filtrirt und dem Erkalten überlassen, während dem sich besagtes Salz herauscrystallisiren wird.

Die von dem Salze abgegossene Lauge, unter Zusatz von etwas concentrirter Essigsäure gelinde abgedampft und wieder wie vorhin behandelt, liefert noch, jedoch meist ein weniger reines Präparat. — Sollte sich schon während der Arbeit dasselbe absetzen, so mufs dem Fluidum destillirtes Wasser und auch etwas Essigsäure zugesetzt werden. Die erhaltenen Crystalle werden wie oben behandelt.

Das essigsaure Quecksilberoxydul bildet kleine, glänzende, schuppige, biegsame und fettig anzufühlende Crystalle, die einen metallisch ekelhaften Geschmack besitzen, an der Luft nach und nach gelb werden, indem sich ein basisches Oxydsalz bildet; etwas feucht dem Lichte ausgesetzt, werden sie dunkler; brauchen 330 Theile kaltes Wasser zur Lösung, durch kochendes zerfallen sie zum Theil in Quecksilber und in essigsaures Oxyd- und Oxydulsalz; in der Hitze wird es gröfstentheils zersetzt und nur wenig hiervon sublimirt.

β) Essigsaures Quecksilberoxyd (*Ace-*

*) Sonst bildet sich bei Gegenwart von Kochsalz Calomel (S. 705), von dem man die heifse Auflösung durch Filtriren trennen müfste

tas oxydi hydrargyri, *Hydrargyrum aceticum oxydatum*, *Terra foliata mercurialis*). Nach der *Phar. austr.* von 1794 wird dieses Salz durch Auflösen des Quecksilberoxydes in destillirtem Essig, darauffolgendes Filtriren und Crystallisiren dargestellt.

Zweckmässig verfährt man folgendermassen: Eine beliebige Menge concentrirter Essigsäure wird in einem Kolben erwärmt, und das feinzerriebene Quecksilberoxyd theilweise unter häufigem Umrühren eingetragen, bis nichts mehr aufgenommen, wornach die Solution noch heifs filtrirt und dem Erkalten überlassen wird, wo sich der gröfste Theil des Salzes herauscrystallisirt; die übrige Flüfsigkeit liefert durch gelindes, am besten aber freywilliges Verdunsten noch Salz, das dann wohl verwahrt vorräthig gehalten wird.

Dieses Salz bildet vierseitige durchscheinende, glänzende Tafeln oder dergleichen Blätter, die einen unangenehm metallischen Geschmack besitzen; an der Luft beschlägt es sich nach und nach mit einem gelben basischen Salze, indem es etwas Säure verliert; es braucht 4 Theile kaltes Wasser zur Auflösung, durch vieles heifses wird es partiell in ein basisches und saures, durch kochendes aber in Essigsäure, die verflüchtiget, und Oxyd, selbst auch Oxydul, das ausgeschieden wird, zerlegt; in 19 Theilen Weingeist ist es gleichfalls, jedoch unter Absetzung von basischem Salze löslich; in der Hitze schmilzt es und wird später zersetzt.

Die gehörige Beschaffenheit beider Salze ergibt sich aus den Eigenschaften; haben sie andere Salze beigemengt, so bleiben diese während dem Erhitzen im Rückstande.

1) Essigsaures Silberoxyd (*Acetas argenti*, *Argentum oxydatum aceticum*). Dasselbe wird vorzugsweise als Reagens auf Salzsäure in essigsauern Salzen und ähnlichen Zwecken verwendet, und kann hierzu durch unmittelbares Auflösen des frisch gefällten Silberoxydes in erwärmter concentrirter Essigsäure, oder im Wege doppelter Wahlverwandtschaft erhalten werden, indem man nämlich eine heifse concentrirte salpetersaure Silbersolution mit einer entsprechenden

Menge aufgelösten reinem essigsauerm Kali versetzt, wo während dem Erkalten der gröfste Theil des essigsauern Silbersalzes heraus crystallisirt; durch darauffolgendes Verdunsten der Lauge crystallisirt noch ein Antheil, obgleich meist mit Salpeter gemengt, heraus, der sonach durch neuerliches Auflösen in heifsem Wasser gereiniget werden kann. Besagtes Salz bildet weifse, perlmutterglänzende Nadeln von scharf metallischem Geschmack, die sich in 100 Theilen kaltem und 38 Theilen heifsem Wasser auflösen, und in der Hitze zersetzt werden, indem sich Essigsäure rein überdestillirt und Silber nebst etwas Kohle zurückbleibt.

14. Flechtensäure. In dem isländischen Moose (2. B. S. 244) ist nach *Pfaff* eine eigenthümliche Säure enthalten, die abgeschieden werden kann, wenn man dasselbe mit schwacher kohlensaurer Kalilösung digerirt, dann die Flüfsigkeit mit Bleyzuckerauflösung fällt, und den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wo nach dem Abdampfen weifse Nadeln sich absetzen.

15. Fumarsäure. *Winkler* hat in dem Erdrauche (2. B. S. 423), eine eigenthümliche Säure, an Kalk gebunden, entdeckt, die sich aus dem älter gewordenen Extracte desselben crystallinisch abscheidet, und woraus, besonders aus dem frisch gepreften Safte sich diese Säure darstellen läfst, wenn man letztern gehörig vom Satzmehle befreyt, mit neutralem kleesauerm Kali, um den Kalk zu fällen, dann mit essigsauerm Bleyoxyd versetzt, wo sich gelbes fumarsaures Bleyoxyd ablagert, das mit Wasser angerührt, dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden kann; die vom gebildeten Schwefelbley abgegossene Flüfsigkeit liefert nach gehöriger Reinigung die Fumarsäure; das Nähere in *Buchners* Repertorium 39. Band S. 48 und 368.

16. Gallussäure. Die Gallus- oder Galläpfelsäure macht einen Bestandtheil der meisten zusammenziehend schmeckenden Vegetabilien, insbesondere der Gattung Eiche aus, ist sonach in deren Rinde, in den Galläpfeln und Knoppern, aufserdem in der Tormentill-, weifsen Seerosen-, Brech-, Nieswurzel, in den Wohlverleyblumen, Sandbeerenkraut, der falschen Angustura, in den Sabadillsamen, den

Früchten des Sumach u. v. a. anzutreffen, demnach sie bei Aufzählung der Bestandtheile pharmaceutischer Waaren im 2. Bande häufig angeführt erscheint, in welchen Pflanzentheilen sie aber in der Regel mit andern Substanzen gebunden, und demnach ihre Isolirung — besonders von dem sogenannten Gerbestoff, der fast immer zugleich mit selber vorkömmt — äufserst schwer ist, daher mehrere Chemiker schon veranlafst waren, besagten Gerbestoff für eine Modification obiger Säure zu halten, der noch extractive Theile anhängen *), die man demnach auch Gerbesäure benannt hat, so wie *Braconnot* bei der durch Sublimation dargestellten Gallussäure einige Abweichungen von den auf nassem Wege abgeschiedenen Educte wahrnahm, und selbe sonach Pyrogallussäure nannte, auf welche Weise auch die Sullagsäure **), die aus dem in geistige Gährung gebrachten Galläpfelpulver abgeschieden wurde, nur eine etwas veränderte Gallussäure zu seyn scheint, demnach Gerbestoff und Gallussäure mancherley Anomalien darbieten, wie aus mehreren Versuchen, die zur Erforschung dieser besondern Stoffe gemacht worden sind, zu entnehmen ist, wornach sie auch unter gewissen Umständen in einander überzugehen scheinen. Die verschiedenen, meist sehr abweichenden und sonach mehr oder weniger entsprechenden Methoden, Gallussäure zu gewinnen, hier aufzuführen, würde nicht nur weitläufig, sondern auch im Grunde zwecklos seyn, weil diese Säure für sich keine medicinische Anwendung findet, obgleich sie einen Bestandtheil sehr vieler Ex-

*) Aus bereits mit Weingeist erschöpften Galläpfeln läfst sich durch Behandlung mit Wasser, und neuerliches Ausziehen des Extractes mit Alkohol wieder Gallussäure ausziehen, und Galläpfel geben, dem Schimmeln ausgesetzt — während welchem die schleimigen und extractiven Stoffe zerstört werden — mehr Gallussäure als vorher.

**) Das Wort Gallus umgekehrt, sonach Sullag, analog der französischen Nomenclatur *Acide ellagique*.

tracte, Infusionen, Decocte und s. w. ausmacht, dann in Form der Gallustinctur als Reagens (S. 318) Anwendung findet; wir verweisen sonach auf die betreffenden mehrmals citirten Lehrbücher der allgemeinen Chemie.

17. Klee-, auch Sauerklee-, Oxal- oder Zuckersäure, im wasserfreyen Zustande auch kohlige Säure (*Acidum oxalicum*, *Acidum sacchari*, *Acidum carbonosum*) genannt, findet sich als Bestandtheil vieler Pflanzen, besonders der Gattungen *Oxalis* und *Rumex*, dann in der Rhabarber und in vielen andern Wurzeln, Rinden, Hölzern, in Flechten und Pflanzensäften theils frey, oder in Begleitung anderer vegetabilischen Säuren, theils an Kali, Kalk und andere basische Stoffe gebunden vor, wie sie auch in manchen Arten von Harnsteinen, und im Mineralreiche mit Eisenoxyd neutralisirt gefunden wird; durch die Kunst wird sie während der Einwirkung der Salpetersäure, und so auch nach neuer Erfahrung des Aetzkalis auf organische Substanzen erzeugt; erhitzt man sonach flüfsiges Kalihydrat mit dem 4. bis 5. Theil Papierschnitzeln, Baumwolle, Sägespänen, Zucker, Stärkmehl, Gummi oder mehreren vegetabilischen Säuren, vorsichtig bis nahe zum Rothglühen, so ist das Product kleesaures Kali; insbesondere sollen nach *Geigers* (dessen Magazin 30. B. S. 81) Papierschnitzel bedeutende Ausbeute liefern; bis jetzt wird aber besagte Säure mittelst des Zuckers, oder aus dem käuflichen Kleesalz dargestellt. Die österreichische Pharmacopöe gibt zu deren Darstellung nachfolgende Vorschrift: 4 Unzen weifser Zucker werden in eine Glasretorte gebracht, mit 2 Pf. verdünnter Salpetersäure übergossen, und nach angelegter, zum Theil mit Wasser versehener Vorlage so lange destillirt, als noch Salpetergas entwickelt wird, worauf man die in der Retorte bleibende ungefärbte Flüfsigkeit in eine Porzellänschale überleert, und dem Crystallisiren überläfst; die nicht mehr crystallisirbare Masse wird in die Retorte zurück (oder auch in eine

Porzellänschale) gebracht, mit 4 Unzen Salpetersäure versetzt, nun wie vorhin, und auf diese Weise noch 2 bis 3 mal verfahren. Sämmtliche Crystalle werden in einer hinreichenden Menge heifsem Wasser aufgelöst, filtrirt und dem Erkalten überlassen, die hierdurch erhaltenen reinen Crystalle aufbewahrt, die noch gelben Antheile aber durch neuerliches Auflösen u. s. w. gereiniget.

Um eines guten Erfolges vergewissert zu seyn, ist hauptsächlich darauf zu sehen, dafs die Hitze während der Destillation nicht zu sehr vermehrt oder lange fortgesetzt, aber auch nicht zu gering sey; im erstern Falle wird die bereits entstandene Kleesäure wieder zerstört oder wenigstens braun; im 2. von selber sehr wenig, dagegen andere Producte gebildet; man mufs also vorzugsweise darauf sehen, dafs die Gasentwicklung nicht zu heftig erfolge, und dafs man, wenn der Retorteninhalt sich sehr aufbläht, das Feuer sogleich vermindert, und wenn sie aufzusteigen droht, die Retorte aus dem Sande hebt. Erscheint der Rückstand braun, so setzt man während dem Abdampfen etwas Salpetersäure zu; man darf übrigens keine stärkere Säure als von 1,170, und auch keine schwächere Salpetersäure nehmen, da sich im erstern Falle viel Essig-, im letztern aber viel uncrystallisirbare Säure bilden würde.

§. 670. Bei Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker mit Hülfe einer höhern Temperatur wirken die Elemente beider Substanzen aufeinander zersetzend ein, woraus mehrere Producte hervorgehen, als: Wasser, Kohlen- und Essigsäure, Salpetergas, salpetrige Säure, Klee- und Aepfelsäure *); letztere zwey bleiben in der Re-

*) Nach *Trommsdorff's* neuen und *Döbereiners* frühern Versuchen (dessen Journal der Pharm. 20. B. 2. Heft S. 1 u. s. f.) ist die nebst der Kleesäure sich bildende uncrystallisirbare Säure, nicht Aepfelsäure, sondern von selber wesentlich verschieden, weswegen sie solche Zuckersäure, und zum Unterschiede der Kleesäure farbige Zuckersäure benannt haben — *Dumas* hat durch Einwirkung einer grofsen Quantität Chlorgas auf Essigsäurehydrat bei Zutritt des Sonnenlichtes eine eigenthümliche Säure erzeugt, die er

torte in dem noch vorhandenen Wasser aufgelöst, während die übrigen nach Beschaffenheit, entweder gasförmig entweichen, oder in der Vorlage sich condensiren; da die 2. Säure nicht crystallisirbar ist, so bleibt sie in der Mutterlauge zurück, und geht bei neuerlicher Behandlung mit verdünnter Salpetersäure gleichfalls in Kleesäure über; da aber sämmtliche Crystalle gewöhnlich mit dieser 2. Säure verunreiniget sind, so mufs die Abscheidung derselben auf besagte Weise geschehen, jedoch ist die Kleesäure, besonders die zuletzt erhaltenen Crystalle auch salpetersäurehältig, von welcher man sie entweder durch Verwittern an einem warmen Orte, und Umcrystalisiren, oder auch durch Auflösen im Weingeist und Abdampfen der Auflösung — nach 24 stündiger Digestion — bei sehr gelinder Wärme gänzlich befreyen kann; man bekömmt so ungefähr $\frac{2}{3}$ des angewendeten Zuckers Kleesäure; die meisten übrigen Pharmacopöen lassen dieses Präparat auf gleiche Weise, nur in etwas veränderter Quantität der Zuthaten bereiten; das bayerische und französische Apothekerbuch gibt nachfolgendes Verfahren an: 1 Theil des käuflichen Kleesalzes werde in ein Glasgefäfs gebracht, mit 12 Theilen heifsem destillirtem Wasser übergossen und aufgelöst, dieser Auflösung nun flüfsiges kohlensaures Kali zur vollständigen Neutralisation, dann aber so lange eine Bleyzuckersolution zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt; nachdem sich dieser abgesetzt hat, die über demselben befindliche Flüfsigkeit abgegossen worden, wird solcher vollkommen mit destillirtem Wasser ausgewaschen, und zwischen Löschpapier bei einer Temperatur von + 30 bis 40° R. getrocknet, hierauf derselbe gewogen, und $\frac{1}{3}$ dieses Gewichtes reine concentrirte Schwefelsäure genommen, mit 10 Theilen destillirtem Wasser verdünnt und besagter Niederschlag in einem Glas- oder

---

Chloroxalsäure nennt, die sonach aus Chlor und den Bestandtheilen der Oxalsäure besteht, während sich auch Salzsäure gebildet hat.

Porzellängefäfse damit übergossen, Alles unter öfterm und gleichförmigen Umrühren 24 Stunden in Digestion gelassen, darauf die Flüfsigkeit abgegossen, der Rückstand ausgesüfst, sämmtliche Fluida sodann verdunstet und zum Crystallisiren gebracht, welche Crystalle nöthigenfalls durch nochmaliges Auflösen etc. gereiniget werden.

§. 671. Das Kleesalz ist, wie nachfolgend beschrieben, saures kleesaures Kali; wird es sonach in neutralisirten Zustand mit essigsauerm Bleyoxyd *) versetzt, so bildet sich auflösliches essigsaures Kali und unlösliches kleesaures Bleyoxyd, das durch die Schwefelsäure vermög einfacher Wahlverwandtschaft zersetzt, und so die Kleesäure ausgeschieden, diese aber vom Wasser aufgenommen wird, die von selbem nach *Berzelius* während dem Crystallisiren 42 Proc. aufnimmt, wovon 28 Theile Crystalleis., 14 Proc. aber zum Bestehen als Hydrat nothwendig sind.

Die Kleesäure wird selten als Arzneymittel, sondern meist als Reagens auf Kalk u. s. w. gebraucht; allein demungeachtet ist es nöthig, dafs selbe gehörig rein sey; insbesondere ist bei letzterer Bereitungsart darauf zu sehen, dafs sie weder bley- noch schwefelsäurehältig sey, weswegen sie vor der Crystallisation hierauf untersucht werden mufs, und zwar auf letztere mit salpetersauerm Baryt, wo ein in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag erfolgt, in welchem Falle am besten die ganze Flüfsigkeit mit verhältnifsmässiger Menge kleesauerm Baryt oder kleesauerm Bleyoxyd digerirt wird; um besagten Metallgehalt zu entfernen, leitet man Schwefelwasserstoff durch selbe. Uebrigens darf das Abdampfen der Flüfsigkeit auch nur bei mässiger Wärme geschehen. — Nach *Braconnot* kann man auch mit Vortheil diese Säure aus den Borkenflechten, insbesondere der *Variolaria communis* (von einer alten kranken Buche) welche kleesauern Kalk enthält, gewinnen, und zwar indem man 100 Theile derselben in

*) Statt welchem man auch salpeter- oder salzsauern Baryt nehmen und den entstandenen Niederschlag von kleesauerm Bleyoxyd mit der aus der Menge des Niederschlages berechneten Schwefelsäure, wie gewöhnlich zersetzen kann.

gepulvertem Zustande mit 30 Theilen concentrirter Schwefelsäure und der gehörigen Menge Wasser verdünnt, eine Viertelstunde lang kocht, und die heifs filtrirte Flüfsigkeit durch Abdampfen u. s. w. zum Crystallisiren bringt. Auch wird, obgleich jetzt wenig mehr, Kleesäure bei der Schwefelsäurefabrication (1. B. S 128) als Nebenproduct erhalten.

§. 672. Die Kleesäure, in Verbindung mit Wasser, crystallisirt in ungefärbten, durchsichtigen, 4seitigen, glasglänzenden, zugeschärften Prismen mit 2 abgestumpften Flächen oder dergleichen Nadeln, die geruchlos sind, aber einen stark sauern Geschmack besitzen, in gröfsern Gaben giftig wirken, an warmer Atmosphäre verwittern, indem sie das Crystallwasser verlieren, das sie in feuchter Atmosphäre aber wieder anziehen, in ungefähr 9 Theilen kaltem (unter Knistern) und gleichen Theilen kochendem Wasser, dann in $2\frac{1}{2}$ Theilen Weingeist sich auflösen; erwärmt zerfallen sie gleichfalls, indem sie ihr Crystallwasser verlieren, in ein weifses Pulver, welches, wie gesagt, als Kleesäurehydrat angenommen wird, und sich unter bemerkbarer Erhöhung der Temperatur im Wasser auflöset; stärker erhitzt wird die Säure, je nach dem Grade der angewendeten Temperatur, mehr oder weniger tumultuarisch zerlegt, so zwar, dafs ein Theil verflüchtiget, der gröfste aber gewöhnlich in Kohlensäure und Kohlenoxydgas, dann eine saure Flüfsigkeit übergeht, welche nach *Gay-Lussac* Ameisensäure enthält, während etwas kohliger Rückstand wahrgenommen wird. Mit Vitriolöhl erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und Kohlenoxydgas, mit Salpetersäure behandelt, geht sie nach und nach ganz in Wasser und Kohlensäure, und so auch mit Oxyden erhitzt (S. 851), in letztere über, und zeigt zum Kalke die nächste Verwandtschaft (S. 310).

Die Reinheit ergibt sich aus der ungefärbten Beschaffenheit, dafs sie geruchlos ist, an der Luft nicht feucht oder braun wird, sich in erwärmten Weingeist vollkommen auflöset; die Auflösung soll mit Barytsalzen und mit Schwefelwasserstoff keinen, mit

Gypsauflösung aber einen weifsen Niederschlag geben, endlich sich bis auf etwas kohligen Rückstand verflüchtigen.

§. 673. Unter den kleesauern Salzen sind vorzüglich folgende 3 merkwürdig:

a) Saures kleesaures Kali, gewöhnlich Kleesalz, Sauerkleesalz (*Oxalas lixivae acidulus*, *Kali oxalicum acidulum*, *Sal acetosellae*, *Oxalium*), welches in mehreren Pflanzen, besonders in den *Rumex*-, *Oxalis*- und *Geranium*-Arten gebildet vorkömmt, und woraus es auch fabriksmässig *) dargestellt wird, und zwar gewöhnlich von *Oxalis acetosellae*, indem man die Pflanze, nachdem sie geblüht hat, sammelt, zerstöfst, den Saft auspreſst, den Rückstand mit Wasser, um alles Salz auszuscheiden, auswäscht, sämmtliche Flüfsigkeiten einige Zeit stehen läfst, dann durch ein wollenes Tuch seiht, abdampft, den Schaum immer abnimmt, dann neuerdings filtrirt, endlich zum Crystallisiren bringt, welche Crystalle durch neuerliches Auflösen etc. gereiniget werden. Sonst läfst sich dieses Salz im Wege der Kunst bereiten, indem man eine beliebige Menge Kleesäure in 2 Theile theilt, die Hälfte in Wasser auflöst, mit kohlensauerm Kali neutralisirt, dann die andere Hälfte Säure zusetzt, abdampft und crystallisirt; oder man könnte nach Prof. *Geigers* Vorschlag, wie S. 1072 angeführt, Aetzkalilauge mit dem 4. Theil Papierschnitzeln behandeln, und das so gewonnene kleesaure Kali durch Zusetzung der erforderlichen Menge Kleesäure oder durch Entziehen von Kali mittelst starker Salzsäure in das saure Salz verwandeln.

Das Kleesalz bildet ungefärbte, meist undurchsichtige, kurze, geschobene, 4seitige Säulen, ist geruchlos, besitzt aber einen salzig sauern Geschmack,

*) Im Schwarzwalde, Thüringen, am Harz und in der Schweitz wird die gröfste Menge desselben gewonnen, daher aus diesen Gegenden, vorzüglich aus der Schweitz und aus Würtemberg (von Freudenstadt, Tuttlingen, Christophstbal), viel von diesem Salze im Handel vorkömmt.

ist luftbeständig, braucht bei 30 Theile kaltes und 6 Theile heifses Wasser zur Auflösung, in der Hitze erleidet es eine Zersetzung, indem sich Kohlensäure, Kohlenoxydgas, ein saures Wasser verflüchtiget, und kohlensaures Kali im Rückstande bleibt; in verdünnter Salzsäure aufgelöst, und dann zum Crystallisiren gebracht, entzieht letztere dem erstern die Hälfte Kali, wornach 4fach kleesaures Kali in schwer löslichen Nadeln anschiefst, die einen stark sauern bitterlichen Geschmack besitzen, und leicht Säure an andere Stoffe abgeben; wird dagegen kohlensaures Kali einer Auflösung des Kleesalzes im Wasser bis zur vollkommenen Neutralisation zugesetzt, so erhält man das neutrale kleesaure Kali, das nach dem Abdampfen in geschobenen Säulen anschiefst, einen kühlend bitterlichen Geschmack besitzt, nur 3 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur zur Lösung braucht, verwittert und durch Säuren dergestalt zersetzt wird, dafs es wieder in saures Salz übergeht.

Das Kleesalz wird wenig mehr als Arzney-sondern meist nur als Flecktilgungsmittel (von Tinten, Eisensalzen etc.) — das neutrale kleesaure Kali insbesondere als Reagens (S. 310) verwendet, und in vielen Fällen dem kleesauern Ammoniak vorgezogen, da letzteres Neigung hat, schwerlösliche Doppelsalze zu bilden. — Das käufliche Kleesalz findet man häufig mit Weinstein (auch mit Weinsteinsäure), sauerm schwefelsauerm Kali u. dgl. vermengt; erstere 2 geben sich beim Erhitzen zu erkennen, während welchem das Salz schwarz wird, einen eigenthümlich brenzlich riechenden Dampf ausstöfst, und auch einen kohligen Rückstand hinterläfst; letzteres gibt sich dadurch zu erkennen, dafs in dessen Lösung salpetersaurer Baryt einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag hervorbringt.

b) Kleesaures Ammoniak (*Oxalas ammoniae*), wie gesagt, als Reagens wichtig, wird nach der *Pharm. bavarica* erhalten, wenn man 1 Theil Kleesäure in 4 Theilen kochendem destillirtem Wasser auflöset, und so lange flüfsiges reines Ammoniak zutröpfelt, bis keine Spur der Säure mehr vorhanden ist,

worauf man die Flüfsigkeit bei einer + 40° R. nie übersteigenden Wärme abdampft, dann an einem kühlen Orte zum Crystallisiren bringt, und so lange damit fortfährt, als noch Salz anschiefst.

Wie zu entnehmen, erfolgt die Bildung dieses Salzes durch die mischende Verwandtschaft, aufser welcher es auch durch einfache oder doppelte Zerlegung erhalten werden kann, und zwar indem man entweder kohlensaures Ammoniak durch Kleesäure, oder kleesaures Bleyoxyd (dieses wie vorhin angegeben dargestellt) durch flüfsiges hydrothionsaures Ammoniak mittelst Schütteln in einer Flasche zerlegt. Besagtes Salz crystallisirt in neutralem Zustande in langen 4seitigen, an 2 Seiten schief abgestutzten Prismen, besitzt einen salzig stechenden Geschmack, verwittert an der Luft, braucht bei 20 Theile kaltes, 3 Theile heifses Wasser zur Auflösung, in welchem Zustande es als Reagens verwendet, aber nicht vorräthig gehalten werden darf, da es sich bald decomponirt; in der Hitze wird es zum Theil verflüchtiget, gröfstentheils aber in Wasser, Kohlenoxydgas und kohlensaures Ammoniak verwandelt.

c) Der kleesaure Kalk ist ein Bestandtheil sehr vieler Pflanzenstoffe, und in manchen selbst als Tetraeder crystallisirt zu finden; insbesondere kömmt er in den Borkenflechten und ähnlichen Cryptogammen vor, in welchen dieses Salz nach *Braconnot* dasjenige vorstellt, was der kohlen- und der phosphorsaure Kalk bei Thieren ist; wie das in Rede stehende Salz durch einfache oder doppelte Wahlverwandtschaft erhalten wird, bildet es ein weifs geschmackloses, in Wasser nicht, aber in Salz-, Salpeter- und überschüssiger Kleesäure auflösliches Pulver, das erhitzt phosphorescirt und dann kohlensauern Kalk hinterläfst.

18) Mekon- oder Mohn-, auch Opiumsäure (*Acidum meconii*) genannt, macht, wie sich aus letzterer Bezeichnung ergibt, einen Bestandtheil des Opiums (2. B. S. 599) aus, und ist auch in den unreifen Mohnköpfen vor-

handen; im Opium ist selbe an noch 2 andere Stoffe gebunden, sonach deren Abscheidung erst später unter dem Artikel Morphin angegeben wird, da der Zweck des Verfahrens erst dann deutlicher wird.

Die reine Mekonsäure bildet, durch Sublimation erhalten, weiſse lange Nadeln, nach Abdampfung der Auflösung aber vierseitige Blättchen oder glimmerartige Schuppen, die keinen Geruch, aber einen sauer kühlenden, hintennach bittern Geschmack besitzt (soll aber nicht giftig wirken), so wie sie auch sauer reagirt; im Wasser, Weingeist und Aether ist sie leicht löslich, in der Hitze schmilzt sie, flieſst wie Oehl, und läſst sich dann unverändert sublimiren; mit Grundlagen bildet sie Salze, welche die Eisenoxydauflösungen blutroth färben, welche Färbung aber durch Goldsolution nicht (S. 539) verschwindet; schwefelsaures Kupferoxyd wird schön smaragdgrün gefärbt, und es bildet sich nach einiger Zeit ein pulverig blaſsgelber Niederschlag.

Die sonst für Menisperm gehaltene Säure hat sich als ein Gemisch von Aepfel-, Schwefelsäure und bittern Stoff erwiesen; jedoch sollen die Kokkels-Körner (2. B. S. 491) nach *Boullay* dennoch eine besondere Säure enthalten.

19. Pectis- oder Galertsäure (*Acidum pectieum*) ist ein im Pflanzenreiche sehr verbreiteter, näherer, vegetabilischer Bestandtheil, der früher Pflanzengalerte genannt wurde, sich vorzüglich in markigen Pflanzenstoffen, als in vielen Früchten, Zwiebeln, Stengeln, Blättern und Wurzeln findet; um selbe darzustellen, werden die zerriebenen, vom Safte befreyten, und in reinem kalten Wasser ausgewaschenen Pflanzenstoffe (am besten gelbe Rüben) mit sehr schwacher Aetzkali- oder auch kohlensaurer Natronlauge durch eine Viertelstunde oder so lange gekocht, bis eine Probe der Flüſsigkeit auf Zusatz von einer Säure gerinnt, worauf die noch kochend heiſse Flüſsigkeit durchgeseiht, und das entstandene pectissaure Kali durch eine Säure sogleich, oder zuvor durch salzsauern Kalk zer-

setzt, der in letztem Falle erhaltene Niederschlag mit heifsem Wasser gut ausgewaschen, und dann erst mittelst reiner Salzsäure und Wasser mit Hülfe der Wärme behandelt, die nun ausgeschiedene Pectissäure mit kaltem Wasser gut gewaschen und getrocknet wird.

Sie erscheint als eine beinahe ungefärbte galertartige Masse, die zu dünnen durchsichtig gesprungenen Blättchen austrocknet, keinen Geruch, aber einen bemerkbar sauern Geschmack besitzt, und auch das Lakmuspapier röthet; vom kalten Wasser wird sie kaum, vom kochenden desto eher aufgelöst, die filtrirte Auflösung ist farbenlos, gesteht nicht beim Erkalten, wohl aber wenn man Alkohol, Kalkwasser, Säuren, Salze oder Zucker zusetzt, worauf die Bildung von *Gelées* aus dem Safte von Aepfeln, Kirschen, Johannisbeeren etc. beruht; in der Hitze wird sie zersetzt, liefert viel brenzliches Oehl, aber kein Ammoniak, und hinterläfst viel Kohle; mit Basen bildet sie Salze, wovondie mit Kali, Natron und Ammoniak löslich, die andern meistens unlöslich sind. Durch Erhitzen mit Aetzkali geht sie leicht in Kleesäure (S. 1072) über.

Von einigen *Gelées*, welche mittelst dieser Säure bereitet und als Arzneymittel in Anwendung gebracht worden, wird im 4. Bande die Rede seyn.

Die aus dem Senfsamen (2. B. S. 523) ausgezogene Säure hat sich als Schwefelblausäure erwiesen, in welch ersteren selbst aber das Schwefelcyan an Calcium gebunden angenommen wird, das sonach erst durch Behandlung mit Wasser in schwefelblausauern Kalk übergeht; möglich ist est auch, dafs der Senf ein blausäurehältiges Oehl nebst freyem Schwefel enthält, welch letzterer dann vom erstern während der Behandlung desselben aufgenommen wird, und so die Schwefelblausäure liefert.

20) Weinsteinsäure, auch Weinsäure, essentielles Weinsteinsalz (*Acidum tartaricum*, *Acidum tartricum*, *Sal essentiale tartari*) genannt, kömmt theils frey, theils an Kali gebunden in mehreren Pflanzenstoffen, insbesondere in den Trauben, Tamarinden, Pfeffer, Maulbeeren, Sauerampfer und vie-

len andern Pflanzen vor; sie wurde zuerst von *Scheele* isolirt, und zum medicinischen Gebrauche nach Vorschrift der österr. Pharmacopöe folgendermassen dargestellt: 2 Pf. gepulverte Kreide werden mit 16 Pf. Brunnenwasser in einem zinnernen oder silbernen Gefäfse zum Kochen gebracht, und während desselben allmälig 7 Pf., oder so viel zur Sättigung nöthig ist, gereinigtes, säuerliches, weinsteinsaures Kali zugesetzt, wornach man das Gefäfs vom Feuer nimmt, eine Stunde ruhig stehen läfst, darauf die Flüfsigkeit klar abgiefst, den Bodensatz aber mehrmals mit kaltem Wasser auswäscht, nun mit einer vorher bereiteten Mischung von 2 Pf. concentrirter Schwefelsäure und 16 Pf. Wasser übergiefst, dann Alles unter öfterm Umrühren mit einer hölzernen Spatel 24 Stunden der Digestion überläfst, wornach man die saure Flüfsigkeit ab, eine neue hinreichende Menge destillirtes Wasser aufgiefst, mit der Masse durch Umrühren vereiniget, dieses abermals einige Zeit stehen läfst, und so weiters verfährt, bis das Wasser keine Säure mehr aufnimmt, wo dann der Rückstand zwischen hölzernen Prefsplatten ausgepreſst wird. Sämmtliche Flüfsigkeiten werden zusammengemischt, filtrirt, und in einem zinnernen oder silbernen Gefäfse bis auf ungefähr 6 Pf. abgedampft, nach dem Erkalten neuerdings filtrirt und durch wiederholtes Abdampfen zum Crystallisiren gebracht. Die erhaltenen Crystalle werden durch neuerliches Auflösen und Abdampfen gereiniget, und dann aufbewahrt.

Zu bemerken ist:

a) Die Kreide, die man zu dieser Operation verwendet, mufs rein, daher weder eisen- noch thonhältig, gut ausgewaschen, wie auch der Weinstein rein und fein gepulvert seyn.

b) Die zur Zersetzung des weinsteinsauern Salzes verwendete Schwefelsäure sollte billigerweise kein gemeines, sondern durch Destillation gereinigtes Vitriolöhl seyn, und zur ganzen Operation nur destillirtes Wasser genommen werden, um das Präparat nicht durch salsige Substanzen zu verunreinigen.

c) Die Digestion selbst mufs in einem gläsernen oder porzellänenen, nie aber in einem irdenen glasurten oder metallenen Gefäfse (unter häufigem Umrühren, damit die Zersetzung des weinsteinsauern Kalkes durch die Schwefelsäure gehörig erfolge) vorgenommen werden; auch lasse man die saure Flüfsigkeit nur durch die angegebenen Zeit, nie aber länger als 2 Tage stehen, weil sonst die Weinsteinsäure, wie nachfolgend beschrieben, eine Zersetzung erleidet, besonders ist dieses bei den verdünntern Antheilen im Sommer zu befürchten, daher es gut ist, diese zuerst zum Verdampfen zu bringen.

d) Die Absonderung der Lauge und das Aussüfsen des Gypses unternehme man wie bei der Phosphorsäure (S. 427 unter d) beschrieben, indem man solchen auf einen Spitzbeutel bringt, auslaugt und dann auspreſst. — Das Filtriren der concentrirten Lauge mufs durch dichte weifse Leinwand geschehen, denn sonst geht nichts durch.

e) Die Abdampfung der aufgelösten Säure unternimmt man am besten in flachen Porzellängefäfsen bei einer den Siedepunct des Wassers nie erreichenden Temperatur, weil sonst dieselbe eine partielle Zersetzung erleidet, und nie mehr von schöner Beschaffenheit dargestellt werden kann; sonst ist auch noch darauf zu sehen, dafs die abzudampfende Flüfsigkeit weder bedeutend Schwefelsäure beigemengt, oder weinsteinsauern Kalk aufgelöst, enthalte, was theils eine Folge der fehlerhaften Manipulation, theils tadelhafter Ingredienzien ist, daher man sie vor der weitern Concentration untersuchen mufs, und zwar auf Schwefelsäuregehalt mit salzsauerm Baryt, bei deren Gegenwart Schwerspath gefällt wird, in welchem Falle die Flüfsigkeit noch verhältnifsmässig mit weinsteinsauerm Kalk digerirt werden müfste; gibt selbe mit kleesauerm Ammoniak einen Niederschlag, so zeigt dieses einen Kalkgehalt an, der indessen auch von sich aufgelöstem Gyps herrührt, wovon sie durch neuerliches Auflösen in wenig (2 — 3 Thl.) Wasser und Umcrystallisiren gereiniget wird. Ist die Lauge wegen unreinlicher Manipulation von extractiven Theilen gefärbt, so mufs sie durch Filtration über reinem ausgekochtem vegetabilischem Kohlenpulver gereiniget werden. — Durch Auflösen der Crystalle in starkem Weingeist, Abdampfen etc. erhält man ganz reine Säure.

f) Die abgesetzten Crystalle werden mit etwas kaltem Wasser abgespült, in eine Porzellänschale auf Fliefspapier gelegt, bei mässiger Wärme getroknet, dann aufbewahrt.

Erklärung. Der Weinstein ist eine Verbindung von 1 Verh. weinsteinsauerm Kali und Weinsteinsäurehydrat; beim Zusammenkommen mit kohlensauerm Kalke entzieht letzterer unter Ausscheidung von Kohlensäure in Gasgestalt, ersterm die freye Säure, wodurch also unlöslich weinsteinsaurer Kalk gefällt, und neutrales weinsteinsaures Kali in der Flüfsigkeit aufgelöst bleibt, das man entweder durch Abdampfen in trockenen Zustand versetzen, oder solches nach Angabe der preufsischen Pharmacopöe auf Weinsteinsäure dergestalt benützen kann, dafs man der vom Bodensatze abgegossenen Flüfsigkeit so lange salzsaure Kalksolution zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, wo sich vermög gegenseitiger Zersetzung salzsaures Kali in der Flüfsigkeit befinden, und weinsteinsaurer Kalk gefällt wird; kömmt nun letzterer mit verdünnter Schwefelsäure *) in Berührung, so tritt diese an den Kalk und scheidet die Weinsteinsäure aus, die an das Wasser übergeht, und als Hydrat crystallinisch darge-

*) In dem Falle, als man sämmtliche Säure des Weinsteins an Kalk, wie oben angegeben, bindet, bekömmt man 2 Atome weinsteinsauern Kalk, wozu also auch 2 Verh. Schwefelsäure zur Zersetzung benöthiget werden, wornach man also im Allgemeinen das Doppelte von der Menge des anfänglich gebrauchten kohlensauern Kalkes Vitriolöhl anwendet, welche Quantität aber je nach Beschaffenheit der Kreide, mehr oder weniger zu viel seyn wird; defswegen die *Phar. borussica* auf 16 Thl. weinsteinsauern Kalk 7 Thl. Vitriolöhl — mit Wasser verdünnt — zu nehmen vorschreibt. Auch dieses beträgt etwas mehr als die stöchiometrisch nöthige Quantität, allein einen geringen Ueberschufs zieht man immer vor, da der weinsteinsaure Kalk desto sicherer zerlegt, sich also kein saurer weinsteinsaurer Kalk in der Flüfsigkeit befinden kann, der sie uncrystallisirbar macht, und nur durch zugetropfte Schwefelsäure wieder zurecht gebracht werden kann; nur ein grofser Ueberschufs bei stärkerer Hitze wirkt zersetzend auf die Weinsteinsäure, die sonst in der Mutterlauge bleibt.

stellt werden kann. Da sich anfänglich auch etwas Gyps aufgelöst hält, der sich später absondert, so mufs die Lauge vor der Crystallisation durchgeseiht und das Abdampfgefäfs von dem fein crystallinischen Absatze gereiniget werden. Die übrigen Pharmacopöen weichen weniger in der Bereitungsart, als in der Menge des, zur anfänglichen Zersetzung des Weinsteins und zur Verdünnung des Vitriolöhles nöthigen Menge Wasser, der Schwefelsäure selbst, die im Verhältnifs zum weinsteinsauern Kalke meist zwischen 6 u. 7 zu 16 Theilen des letztern varirt, dann darin ab, dafs entweder der Weinstein mit Wasser gekocht und die Kreide (statt welcher die *Pharm. borussica* gereinigte Austerschalen zu nehmen vorschreibt) eingetragen wird oder umgekehrt; letzteres ist aber jedenfalls vorzuziehen, da der bei jedesmaligem Eintragen sich bildende weinsteinsaure und der überschüfsige kohlensaure Kalk gar nicht, jener und das gebildete neutrale weinsteinsaure Kali nur im concentrirten Zustande während anhaltendem Kochen auf einander wirken; wohl aber wird, wenn man Weinstein mit Wasser erhitzt und Kreide einträgt, der Anfangs gebildete weinsteinsaure Kalk von der sauern Flüfsigkeit aufgelöst. Will man ätzenden statt des kohlensauern Kalkes verwenden, so mufs dieser in grofser Quantität angewendet werden, um die Bildung des sonst entstehenden Doppelsalzes (weinsteinsaurer Kali-Kalk) zu verhindern, was aber sicherer mittelst neutralem weinsteinsauerm Kali, wie S. 959 unter c) beschrieben, erfolgt, wobei man zugleich Aetzkali gewinnen kann; der durch schnelles Filtriren von der Lauge getrennte weinsteinsaure Kalk wird zur Entfernung des überschüssigen Kalkes mit verdünnter Salz- oder Essigsäure behandelt, und dann gehörig ausgewaschen, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt.

Eine von *Desfosses* angegebene Methode, das weinsteinsaure Kali auf die in Rede stehende Säure zu benützen, besteht darin, dafs man den auf die officinelle Weise dargestellten weinsteinsauern Kalk, wie gewöhnlich, durch Schwefelsäure zersetzt,

und den hierdurch erhaltenen Gyps mit dem in der Auflösung und dem Absüfswasser gebliebenen weinsteinsauern Kali eine Viertelstunde lange kocht, wo eine gegenseitige Zersetzung erfolgt, während welcher schwefelsaures Kali und weinsteinsaurer Kalk resultirt wird, der von der Auflösung des erstern gehörig getrennt, wieder mit der nöthigen Menge Schwefelsäure zerlegt wird. — Nach *Fabroni* soll man fein zerriebenes Seignettsalz mit der zur Sättigung beider in demselben vorhandenen Basen nöthigen Menge Schwefelsäure, die früher mit 8 Thl. Alkohol versetzt worden, digeriren, wo sich die ausgeschiedene Weinsteinsäure in Alkohol auflöset, die man dann durch Abdampfen etc. gewinnt, jedoch ist diese und so andere angegebene Methoden minder practisch ausführbar.

Die Weinsteinsäure bildet farbenlose, durchsichtige, glasglänzende, 4seitige, zweyflächig zugeschärfte Tafeln oder dergleichen Säulen, deren Flächen ungleich grofs und schräg zugeschärft sind; sie besitzt keinen Geruch, aber einen sehr sauern, jedoch nicht scharfen Geschmack, bleibt an der Luft unverändert, löset sich in 2 Theilen kaltem und gleichen Theilen heifsem Wasser, dann in 3 Theilen Alkohol auf; die wässerige Auflösung wird nach und nach zersetzt und geht zum Theil in Essigsäure über. Erhitzt schmilzt sie, und erstarrt nach dem Erkalten zu einer festen Masse, weiter erhitzt bläht sie sich auf und entwickelt einen säuerlich stechenden Dampf, der im Geruche jenem des verbrannten Zuckers nahe kömmt, sich entzünden läfst und mit blauer Flamme verbrennt; bei einer trockenen Destillation liefert sie brenzliche Weinsteinsäure und ein dergleichen Oehl, dann Kohlen-, Essigsäure, Wasser und Kohlenwasserstoff; durch Salpetersäure wird sie unter Anwendung von Wärme in Klee- und Aepfelsäure; durch Schwefel- in Essigsäure, durch verdünnte Schwefelsäure und schwarzes Manganoxyd in Ameisen-, Kohlensäure und Wasser verwandelt, mit Grundlagen bildet sie eigenthümliche Salze.

Fehlerhaft ist diese Säure, wenn sie gefärbt erscheint, an der Luft feucht wird, sich im Weingeist nicht vollständig auf-

löset, wenn die Auflösung mit Ammoniak neutralisirt, ein weifses Pulver absetzt, welches meist Gyps ist, und in diesem Zustande mit salzsauerm Baryt versetzt, einen Niederschlag von Schwerspath, wegen vorhandener freyer Schwefelsäure, hervorbringt; ferner wenn in der wässerigen Solution durch Schwefelwasserstoff ein Metallgehalt angezeigt wird, endlich wenn nach dem Glühen fremde Substanzen zurückbleiben, welche entweder von beigemengtem Weinstein oder sauerm schwefelsauerm Kali herrühren, womit zuweilen die im Handel vorkommende Säure *) verfälscht wird.

Die Weinsteinsäure wird als solche oder mit Magnesia, oder doppelt kohlensauerm Natron (S. 947), dann mit Zucker allein oder mit Zitronenöhl zugleich als Arzneymittel verwendet; mit letzterm macht es das sogenannte Limonienpulver (*Pulvis acidulus pro limonata*) aus, zu welchem 4 Unzen Zucker entweder mit 8 Tropfen Öehl gerieben, oder mit selbem das Gelbe einer frischen Citrone abgerieben, dann mit $\frac{1}{2}$ Unze gepulverter Weinsteinsäure vermengt wird.

Unter den weinsteinsauern Salzen finden folgende pharmaceutische Anwendung:

1. Weinsteinsaures Kali, tartarisirter Weinstein oder Weinsteinsalz, weinsteinsaures Pflanzen-Alkali (*Tartras lixivae*, *Kali tartricum seu tartaricum*, *Kali tartarisatum*, *Tartarus*

*) Eine zuweilen vorkommende Beimengung der käuflichen oder sonst im Grofsen erzeugten Weinsteinsäure ist die sogenannte Trauben- oder Voghensäure (*Acidum paratartaricum*), welche nebst der Weinsteinsäure im Weinsteine sich vorfindet, in mehrerer Hinsicht, besonders in der elementarischen Zusammensetzung mit selber übereinkömmt, aber durch folgende Merkmale wieder unterschieden ist: Sie ist nämlich etwas schwerer crystallisirbar, daher sie, im Kleinen operirt, in der Mutterlauge zurückbleibt, aber dann gleichfalls Tafeln oder Prismen bildet, die an der Luft matt werden, 7 Thl. kaltes Wasser zur Auflösung brauchen, welche Auflösung den sals- und salpetersauern Kalk fällt, was die gewöhnliche Weinsteinsäure nicht thut. Das brenzliche Destillat ist ebenfalls, so wie die mit selber entstehenden Salze verschieden.

tartarisatus, *Alcali vegetabile tartarisatum*). Dieses von *Lemery* 1675 unter dem Namen *Sal vegetabile* beschriebene Salz erhält man, wie bei Darstellung der Weinsteinsäure beschrieben, wenn man Weinstein mit kohlensauerm Kalk unter Gegenwart des Wassers behandelt, wo im letztern besagtes Salz aufgelöst bleibt, und demnach durch Abdampfen daraus gewonnen werden kann; vorschriftsmässig wird es folgendermassen dargestellt: 1 Pf. kohlensaures Kali wird in 8 Pf. Wasser aufgelöst, die Auflösung in einem zinnernen oder silbernen Gefäfse zum Kochen gebracht, dann derselben so lange gereinigter gepulverter Weinstein zugesetzt, bis die Flüfsigkeit vollkommen neutral geworden ist, wornach selbe filtrirt, und bei gelinder Wärme zur Trockenheit abgedampft, das erhaltene Salz aber aufbewahrt wird.

Zu bemerken ist:

a) Da der Weinstein gewöhnlich etwas Kalk, und das kohlensaure Kali andere Salze enthält, so ist es gut, die neutralisirte und noch mit der Hälfte Wasser verdünnte Flüfsigkeit 24 — 48 Stunden lang in bedeckten Gefäfsen stehen zu lassen, damit sich jene fremdartigen Substanzen, und der von dem heifsen Fluidum zu viel aufgenommene Weinstein absetze, worauf man sie, wenn nöthig, noch genau neutralisirt, dann filtrirt und abdampft.

b) Das Abdampfen mufs mit Vorsicht geschehen, damit sich nichts von der Salzmasse an die Wände des Gefäfses anlege, und durch die höhere Temperatur zersetzt werde, demnach auch hier die Abdampfung in einem steingutenen oder porzellänenen Gefäfse im Wasserbade, besonders wenn die Lauge concentrirter wird, sehr zu empfehlen ist, wie man auch dann, um das Verdunsten zu beschleunigen, dieselbe mittelst einer hölzernen Spatel beständig umrühren, zuletzt das in Brocken zusammengebackene Salz mit einer hölzernen Keule zerdrücken, und, wenn es gehörig trocken geworden, durch ein grobes Haarsieb durchrütteln mufs.

c) Ist das Salz gefärbt, oder hat man nicht Zeit gehabt, die neutralisirte Flüfsigkeit die angegebene Zeit hindurch stehen zu lassen, so kann man das zur Trockenheit abgedampfte Salz in einer geringen Menge destillirtem Wasser auflösen, die Lauge

zum Absetzen einige Stunden der Ruhe überlassen, nun klar vom abgelagerten Bodensatze abgiefsen, dann Falls man sie zur Entfärbung über Kohlenpulver filtriren mufs, zuvor mit der 4 — 6 fachen Menge Wasser verdünnen, damit sie durch das früher genetzte Filtrum leichter durchgehe, endlich, wie bereits angegeben, wieder zum Verdunsten bringen. Diese Behandlung ist besonders mit der bei der Weinsteinsäure erhaltenen Salzlauge vorzunehmen nöthig.

d) Die Aufbewahrung dieses Salzes geschieht am besten in Flaschen, die man gut verstopft und an einen trockenen Ort stellt.

Erklärung. Da, wie bereits angegeben, der Weinstein ein saures Salz ist, so wird beim Hinzukommen von kohlensauerm Kali das 2. Verhältnifs der Säure an das Kali übergehen, und so unter Ausscheidung der Kohlensäure ein neutrales Salz liefern. Die übrigen Pharmacopöen kommen mit obiger Bereitungsart bis auf einige Abweichungen überein, die meist auf den in a) und c) vorkommenden Umständen beruhen.

Das neutrale weinsteinsaure Kali crystallisirt nur schwierig (wenn man die concentrirte Lauge dem freywilligen Verdunsten überläfst) in rhomboidalischen Prismen, gewöhnlich bildet es ein weifses, glanzloses crystallinisches Salzpulver, das einen salzig bitterlichen Geschmack besitzt, an der Luft Feuchtigkeit, ohne aber zu zerfliefsen, anzieht, etwas über 2 Theile kaltes und gleiche Theile heifses Wasser zur Auflösung braucht; in der Hitze wird die Säure zerstört, und es bleibt kohlensaures Kali zurück; die wässerige Solution wird durch Säuren und saure Flüfsigkeiten zersetzt und Weinstein gefällt.

Unrein und verwerflich ist dieses Salz, wenn es gefärbt erscheint, in 3 Thl. Wasser sich nicht vollständig auflöset, die Auflösung nicht vollkommen neutral ist, besonders wenn sie wegen unvorsichtiger Feuerung und partieller Zersetzung der Säure alkalisch reagirt; in der mit etwas reiner Salpetersäure versetzten Solution dürfen salpetersaurer Baryt keine schwefelsauern-, salpetersaures Silber keine salzsauern Salze, kleesaures Kali keinen Kalkgehalt, endlich Schwefelwasserstoff-Ammoniak keinen Metallgehalt, insbesondere Goldsolution keinen

Zinngehalt, und eisenblausaures Kali kein Eisen oder Kupfer, von dem Abdampfen in dergleichen Gefäfsen herrührend, anzeigen.

b) Saures weinsteinsaures Kali, doppelt weinsaures Kali, gewöhnlich Weinstein (*Tartras lixivae acidulus*, *Bitartras Kali*, *Kali tartaricum acidum*, *Tartarus*). Dieses Salz ist in vielen Vegetabilien, am häufigsten in dem Safte der säuerlichen Weintrauben enthalten, woraus es sich während der Gährung — da nun dasselbe in dem gebildeten weingeistigen Fluidum nicht mehr aufgelöst bleiben kann, nebst anderen ausgeschiedenen extractiven und färbenden Theilen Ferment, dann mit sauern weinsteinsauerm Kalk, und nach Beschaffenheit des Traubensaftes auch mit andern salzigen Beimengungen — absetzt, und so den rohen Weinstein darstellt, der sonach, um ihn zum technischen und pharmaceutischen Gebrauche anwendbarer zu machen, durch Auflösen, Absetzen, neuerliches Auflösen der abgelagerten Crystalle, und Entfärben mit Thon (der durch seinen Kalkgehalt den sauern weinsteinsauern Kalk in die neutrale unlösliche Verbindung verwandelt, während die färbenden Theile selbst an die Thonerde übergehen), Kohlenpulver, Blut etc. dann Crystallisiren gereiniget, und als raffinirter Weinstein oder Weinsteincrystalle (*Tartarus depuratus*, *Tartras lixivae acidulus*, *Tartarus crystallisatus*) in Handel gesetzt wird, von welch beiden Artikeln als pharmaceutische Waare im 2. B. S. 617. u. s. f. die Rede war. Früher hatte man die noch in einigen Pharmacopöen angeführte Reinigung des Weinsteins in den Officinen durch Auflösen in kochendem Wasser, Klären mit Eyweifs, Abdampfen und Abnehmen des sich absondernden crystallinischen Salzhäutchens veranstaltet, und das so erhaltene pulverige Salz unter dem Namen Weinsteinrahm (*Cremor tartari*) vorräthig gehalten; jetzt versteht man darunter blofs gepulverten und gereinigten Weinstein. — Die *Pharm. borussica* läfst den käuflichen Weinstein

durch Auslesen und Absieben, dann durch Abwaschen mit kaltem Wasser reinigen, trocknen und pulvern.

Der gereinigte Weinstein bildet weifse, halbdurchsichtige, harte, 4seitige, schief rhombische, zweyflächig zugeschärfte, meist undeutlich ausgebildete, zusammenhängende Crystalle, die geruchlos sind, aber einen schwach säuerlichen Geschmack besitzen, und zwischen den Zähnen sandig knirschen; sonst ist er luftbeständig, braucht bei 120 Theile kaltes und bei 30 Theile heifses Wasser zur Auflösung; in höherer Temperatur wird er zersetzt, verbrennt unter Luftzutritt mit Entwicklung des eigenthümlichen Geruches der brenzlichen Weinsteinsäure, bei der trockenen Destillation liefert er die S. 1001 in der Anmerkung benannten Producte, während Kohlensäure und Kohlenwasserstoff entweichen, und eine poröse kohlige Masse im Rückstande bleibt, die bei 35 Proc. kohlensaures Kali enthält; Schwefelsäure zersetzt dieses Salz nur partiell, die Oxyde entziehen ihm einen Theil Säure.

Die Reinheit oder fehlerhafte Beschaffenheit dieses Salzes ergibt sich aus dem im 2. B. S. 619 Gesagten; er mufs sonach nicht gefärbt seyn, nach dem Glühen nur kohlensaures Kali (S. 1001) hinterlassen, im kochenden Wasser vollständig auflöslich seyn, und die Auflösung weder durch Schwefelwasserstoff, eisenblausaures Kali, noch salzsauern Baryt einen Niederschlag geben, mit Ammoniak neutralisirt, besonders auf Zusatz von reinem oder kohlensauerm Ammoniak keinen, oder doch nur einen geringen Gehalt erdiger Beimengungen anzeigen.

c) Weinsteinsaures Kali-Ammoniak, ammoniakhältiger Weinstein, ammoniakhältiges weinsteinsaures Kali, auflöslicher Weinstein (*Tartras lixiwae et ammoniae*, *Tartarus ammoniatus*, *Tartras kalico-ammoniacus*, *Kali ammoniato-tartaricum*, *Tartarus solubilis ammoniacalis*, *Cremor tartari volatilis*). Nach der *Pharm. austr.* und andern Angaben sind *Tartarus solubilis* und *Tartarus tartarisatus synonym*, jedoch begreift man eigentlich unter der erstern Bezeichnung die nachfol-

gend beschriebene Verbindung, die sonach am besten mit dem Zusatze *ammoniacalis* unterschieden wird. Die preufsische Pharmacopöe gibt zu dessen Darstellung folgende Vorschrift: Gereinigter Weinstein werde in einer hinreichenden Menge Wasser durch Kochen in einem zinnernen Gefäfse aufgelöst, und nun so lange kohlensaure Ammoniakflüfsigkeit zugesetzt, als die Lauge schwach alkalisch reagirt. Die Auflösung wird einige Zeit der Ruhe überlassen, dann abgedampft und nach Ersetzung des verflüchtigten Ammoniaks an einen kühlen Ort zum Crystallisiren gestellt, das erhaltene Salz gewaschen, dann aufbewahrt.

Zu bemerken ist:

Da während dem Abdampfen der Lauge bedeutend Ammoniak entweicht, so ist es besser, eine minder verdünnte Lauge darzustellen, nämlich 1 Thl. gepulverten Weinstein mit 5 Thl. destillirtem Wasser in einem zinnernen oder porzellänen Gefäfse zu übergiefsen, Alles zu erwärmen, dann den kohlensauern Ammoniak unter beständigem Umrühren zuzusetzen, bis letzterer schwach vorwaltet, und endlich wie angegeben zu erfahren.

Gempt hat eine neue zweckmässige Bereitungsart dieses Salzes angegeben; in eine gläserne Flasche, worin sich Aetzammoniak - Flüfsigkeit befindet, wird so lange fein gepulverter Weinstein in kleinen Portionen und unter fleifsigem Schütteln eingetragen, als noch auf diese Weise etwas aufgenommen wird; man läfst Alles ruhig absetzen, giefst die Flüfsigkeit klar ab, und in eine Porzellänschale, worin man sie dem freywilligen Verdunsten, im Winter auch der Kälte aussetzt, wornach sich die Crystalle ablagern; die Mutterlauge wird an einen warmen Ort zum Verdunsten gebracht, und überhaupt wie vorhin angegeben verfahren.

Da das zweyte Verhältnifs Säure des Weinsteins durch den Ammoniak neutralisirt wird, so ist leicht zu entnehmen, dafs das so erhaltene Salz aus weinsteinsauerm Kali und weinsteinsauerm Ammoniak besteht, jedoch ist das Ammoniak nur lose gebunden, denn durch Erhitzen entweicht selbes, und es scheidet sich wieder Weinstein ab, demnach man die Lauge nur Anfangs, und zwar schnell concentriren, nie aber bis zur Tro-

ckenheit abdampfen darf. Auch dadurch kann man das Salz zum Crystallisiren bringen, dafs man die wässerige Solution mit der doppelten Menge Weingeist, wie S. 758 b) angegeben, behandelt.

Dieses Salz bildet 4 bis 6seitige Prismen mit ungleichen Flächen und zugeschärften Enden, besitzt einen salzig kühlend stechenden Geschmack, verwittert an der Luft, indem es, besonders wenn solches warm ist, Wasser und dann Ammoniak verliert, braucht 2 Theile kaltes und gleiche Theile heifses Wasser zur Auflösung; durch Kochen erleidet es die oben angegebene Veränderung, so auch durch Erhitzen, wie es auch durch Säuren, dann durch Alkalien, die Ammoniak entbinden, zersetzt wird.

Fehlerhaft ist sonach dieses Salz, wenn es verwittert, im Wasser nicht mehr vollständig auflöslich, und nicht vollkommen neutral ist; übrigens gibt sich der Unterschied zwischen diesem und dem neutralen weinsteinsauern Kali durch die Behandlung mit Kalk zu erkennen, da letzteres kein Ammoniakgas ausstöfst.

d) Weinsteinsaures Kali-Natron, natronhältiges weinsteinsaures Kali, sodahältiger Weinstein, tartarisirte Soda, Seignettsalz, Schwanensalz, Rochseller Salz (*Tartras lixivae et sodae*, *Kali natronato-tartaricum*, *Tartarus natronatus*, *Soda tartarisata*, *Natron tartarisatum*, *Sal polychrestus Seignetti*, *Sal Rupellense*, *Tartras kalico-natricum*). Dasselbe wurde von *Seignette*, Apotheker zum Schwan zu Rochelle (in Frankreich) zuerst bereitet und als Arcanum lange Zeit verkauft, bis solches *Geoffroy* analysirte und seine Bestandtheile nachwies. Um dasselbe darzustellen, schreibt die *Pharm. austr.* vor: 1 Pf. crystallisirtes kohlensaures Natron mit 8 Pf. Brunnenwasser in einem zinnernen oder silbernen Gefäfse bis zum Aufwallen zu erhitzen, der kochenden Flüfsigkeit 3 Pf., oder so viel zur Neutralisation nöthig, gereinigten, gepulverten Weinstein zuzusetzen, dann die Lauge zu filtriren, durch Abrauchen und Erkalten zum Crystallisiren zu brin-

gen, und die erhaltenen Crystalle nach dem Trocknen aufzubewahren.

Zu bemerken ist:

a) Man kann, wie beim weinsteinsauern Kali angegeben, die neutral gemachte Flüfsigkeit mit Wasser verdünnt absetzen lassen, dann erst filtriren etc.

b) Um schöne Crystalle zu erhalten, setzt man gewöhnlich 1 Loth Natron auf 1 Pf. verwendeten Weinstein der Lauge zu, dampft die Lauge bei gelinder Wärme (S. 1084 b) bis zur Salzhaut ab, und überläfst sie, wenn nöthig, nochmals durchgeseiht, dem ruhigen Anschiefsen*) an einem kühlen Orte. — Sind die Crystalle gefärbt oder nicht rein durchsichtig, so müssen sie umcrystallisirt werden.

c) Die Crystalle auf Fliefspapier getrocknet, werden in trockenen Glasgefäfsen aufbewahrt.

Wie vorhingesagt, entziehen dem Weinsteine andere Salzbasen das 2. Verhältnifs Säure; dieses findet nun beim Hinzukommen des kohlensauern Natrons unter Ausscheidung der Kohlensäure statt, wornach also ein Doppelsalz aus weinsteinsauerm Kali und weinsteinsauerm Natron resultirt wird, das nebst Crystallwasser anschiefst, und mit welchem Verfahren auch die übrigen Pharmacopöen bis auf geringe Abweichungen übereinkommen.

Man kann sich zwar auch durch doppelte Zerlegung — indem man einer Auflösung des neutralen weinsteinsauern Kalis, wozu man 6 Theile Weinstein verwendete, 5 Theile Glaubersalz in der 3fachen Menge heifsem Wasser aufgelöst, zusetzt und einige Tage stehen läfst, dann aber vorsichtig zur Crystallisation abraucht — besagtes Doppelsalz darstellen, wo zuerst schwefelsaures Kali, dann aber Seignettsalz anschiefst, denn die Hälfte des Kali im erstern Salze wird von der Schwefelsäure des angewendeten Glaubersalzes gebun-

*) Die zuletzt anschiefsenden undeutlichen Crystalle sind zuweilen eine andere Art Seignettsalz, das Traubensäure als negativen Bestandtheil enthält.

den, während das Natron des letztern an das 2. Verhältnifs Weinsteinsäure übergeht; jedoch ist diese Methode, da sie leicht ein unreineres Präparat liefert, gegenwärtig, wo die Soda reiner und wohlfeiler als vormals zu bekommen ist, von keinem Vortheile.

Das Seignettsalz bildet ziemlich grofse, ungefärbte, glasartige, 6seitige Prismen, die längs ihrer Achse gespalten, und an den Enden rechtwinklig abgestumpft sind; besitzt einen salzigen, schwach bitterlichen Geschmack, beschlägt sich nur oberflächig mit einem weifsen Pulver, braucht $2\frac{1}{2}$ Theile kaltes und etwas mehr als gleiche Theile heifses Wasser zur Lösung, aus welcher Solution stärkere Säuren gleichfalls Weinstein ausscheiden; in der Hitze wird die Weinsteinsäure zerstört, und es bleiben die Basen beider Salze in kohlensauerm Zustande zurück.

In Hinsicht der Reinheit dieses Salzes können alle die bei dem neutralen weinsteinsauern Kali erwähnten Mittel angewendet werden, um die vorhandenen Mängel desselben aufzufinden, demnach nur zu bemerken ist, dafs die Auflösung des Seignettsalzes ganz wenig alkalisch reagiren wird, weil man, wie angegeben, das Natron etwas im Uebermafse angewendet hat, jedoch darf dieses nicht bedeutend vorwalten, auch mufs die Solution vor der weitern Reaction mit reiner verdünnter Salpetersäure angesäuert werden.

e) Auflöslicher Weinsteinrahm, Boraxweinstein, weinsteinsaures und boraxsaures Kali-Natron, weinsteinsaures boraxhältiges Kali (*Cremor tartari solubilis*, *Tartarus boraxatus*, *Tartras lixivae boraxatus*, *Tartras-Boras natri et lixivae*, *Kali et Natrum boracico-tartaricum*). Dieses Salz wurde von *le Fevre* entdeckt und als Arzneymittel 1732 eingeführt. Nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe von 1742 bereitet man sich dasselbe folgendermassen: 1 Theil Borax wird in einer hinreichenden Menge (10 Theilen) heifsem Wasser aufgelöst und der kochenden Flüfsigkeit nach und nach 4 Theile gepulverter Weinstein zugesetzt, wor-

auf man selbe durchseiht und bei gelinder Wärme bis zur Trockenheit abdampft; das zu Pulver gebrachte Salz wird in wohl verstopften Flaschen aufbewahrt.

Zu bemerken ist:

a) Dampft man die Flüssigkeit gleich nach der Auflösung ab, so enthält das Salz etwas überflüssigen Weinstein; dann auch weinsteinsauern Kali-Kalk, die sich in kaltem Wasser nicht mehr auflösen, zu deren Absetzung man die Lauge 24 Stunden der Ruhe überläfst.

b) Die Hitze darf gleichfalls nicht über den Siedepunct des Wassers reichen, damit die Weinsteinsäure nicht zersetzt werde.

c) Das Abdampfen geschieht am besten in einem steingutenen oder porzellänenen Gefäfse unter beständigem Umrühren mit einer hölzernen Spatel.

d) Ist das Salz in Brocken zusammengebacken, so zerreibe man solches in einem erwärmten Mörser und bewahre es alsogleich auf.

Ueber die Zusammensetzung dieses Salzes war und ist man verschiedener Meinung; so glauben Einige, Borax und Weinstein tauschen ihre Bestandtheile gegenseitig aus, wornach saures weinsteinsaures Natron und borsaures Kali gebildet wird, während Andere annehmen, beide angewandte Salze vereinigen sich unmittelbar zu einem Zwillingssalze; jedoch läfst sich als sehr wahrscheinlich annehmen, aus der Bor- und einem Verhältnifs Weinsteinsäure entstehe eine Doppelsäure, die mit dem vorhandenen Natron ein saures Salz bilden, das mit dem zu gleicher Zeit entstehenden neutralen weinsteinsauerm Kali gemengt bleibt; die meisten übrigen Pharmacopöen lassen auf 1 Theil Borax 3 Theile Weinstein nehmen, und wie angegeben verfahren; nur nach einigen derselben sollen beide in gepulvertem Zustande gemengt, vorräthig gehalten werden, und in der That unterscheidet sich später dieses Gemisch nicht von jenem durch Abdampfen bereiteten Präparate, denn selbes nimmt nach kurzer Zeit eine zähe, fast zusammenhängende Beschaffenheit an, und löset sich dann leichter als die hierzu verwendeten Ingredienzien

auf, ein Beweis, dafs die chemische Reaction des Borax unter Vermittlung des nun entbehrlich gewordenen Crystallwassers vor sich gegangen ist, wodurch es auch die feuchte Beschaffenheit erlangt hat. Ganz verschieden ist aber der Boraxweinstein nach der französischen Pharmacopöe, nach welcher 1 Theil Borsäure mit 5 Theilen destillirtem Wasser erhitzt, dann nach und nach 5 Theile Weinstein eingetragen, darauf das Ganze zur Trockenheit gebracht wird; hier wird ohne Zweifel gleichfalls besagte Doppelsäure gebildet, die mit dem zweyten Antheil Weinsteinsäure sich mit der Basis theilt.

Der Boraxweinstein bildet ein weifses Pulver, das geruchlos ist, aber einen säuerlich-salzigen, schwach bitterlichen Geschmack besitzt, an der Luft Feuchtigkeit anzieht, und dann eine gelblicht-weifse, durchscheinende, zähe, gummiartig aussehende Masse darstellt, an feuchter Atmosphäre auch ganz zerfliefst, etwas mehr als gleiche Theile kaltes und weniger heifses Wasser zur Auflösung braucht, welche Solution sauer reagirt; Alkohol hat keine auflösende Kraft auf dieses Salz, in der Hitze erleidet die Weinsteinsäure eine Zersetzung.

Abgerechnet die feuchte Beschaffenheit dieses Präparates, die sich durch Austrocknen und neuerliches Pulvern verbessern läfst, gibt sich ein unreines Präparat durch die schmutziggelbe Farbe, durch die unvollständige Auflöslichkeit im Wasser, und dadurch zu erkennen, dafs in der Auflösung eisenblausaures Kali einen Niederschlag hervorbringt, der von der Behandlung des Salzes in einem metallenen Gefäfse herrührt.

f) Weinsteinsaures Kali-Eisenoxyd, eisenhältiger Weinstein, weinsteinsaures Eisenkali, Eisen- oder Stahlweinstein (*Tartras lixivae et ferri*, *Kali ferro-tartaricum*, *Kali tartaricum ferratum*, *Tartras potassae et oxydi ferri*, *Tartarus ferratus seu chalybeatus*, *Mars solubilis*). Nach der *Pharm. austr.* ist gegenwärtig dieses Salz in Form der Eisenkügeln, früher aber in reinem, crystallisirten

Zustande, dann als sogenannte weinsteinsaure Eisentinctur officinell; nach der gegenwärtigen Vorschrift werden selbe (*Globulae martiales*, *Globuli tartritis ferri et lixivae*, *Globuli ferri tartarici*, *Globuli tartari ferruginosi*) folgendermassen bereitet: 4 Theile gepulverter Weinstein und 1 Theil Eisenfeilpulver werden in einer hinreichenden Quantität Wasser zu einem dünnen Brey angemacht, welchen man bei gelinder Wärme unter fortwährendem Umrühren austrocknet; zu der erhaltenen Masse wird wieder Wasser zugegossen, und wie vorher und noch so oft verfahren, bis das Eisen sich aufgelöset und das Ganze die Consistenz eines Extractes angenommen hat, woraus dann eine Unze schwere Kugeln formirt werden, die man trocknet und aufbewahrt.

Zu bemerken ist:

a) Es ist sehr gefehlt, das Gemenge von Eisenpulver und fein gepulvertem Weinstein mit vielem Wasser anzumachen, da sich das Eisen am Boden absetzt, und so der beständigen Berührung mit dem Weinstein sich entzieht. Hat die Darstellung der Eisenkugeln keine Eile, so kann auch das Gemenge zu einem Brey angemacht, an einen warmen Ort unter häufigem Umrühren und Ersetzung des verdunsteten Wassers hingestellt werden, wo unterdessen die Bildung des Doppelsalzes erfolgt, das nach und nach durch 2maliges Eindicken und wiederholtes Auflösen die gehörige Beschaffenheit erlangt.

b) Obwohl die Behandlung der Masse in einem eisernen Gefäfse zu geschehen hat, so ist es doch besser, die Operation in einem steingutenen glasurten Gefäfse vorzunehmen, indem die Gegenwart des Metalls die höhere Oxydation des Eisens, wie schon längst *Bucholz* nachwiefs, verzögert, sonach immer viel Eisenoxydul vorfindig ist.

c) Um die Zersetzung der Weinsteinsäure zu verhindern, ist es nöthig, keine höhere Temperatur, als die des siedenden Wassers anzuwenden, besonders aber gegen Ende der Operation. Jeder nur einigermassen mit Einsicht von der Beschaffenheit der chemischen Stoffe begabte Pharmaceut wird wohl leicht begreifen, dafs durch Anwendung eines gröfsern Wärmegrades wohl die Entweichung des Wassers, aber keineswegs die höhere Oxyda-

tion des Eisens befördert, im Gegentheil eben hierdurch verzögert und unmöglich ein tadelfreyes Präparat erhalten wird, wenn er die Masse in einer eisernen Pfanne solch einer Kohlen- oder Holzfeuer-Hitze aussetzt, wo die an sich consistente Masse zum Sieden gelangt, und die entwickelten Wasserdämpfe sich mit Gewalt Ausweg verschaffen müssen, so, dafs die breyartige Masse durch selbe umhergeschleudert wird, und der Arbeiter in Gefahr ist, Hände und Gesicht zu verbrühen, und die Hälfte des Präparates an den Kleidern, auf der Erde und in der Nähe des Ofens herausgeworfen, sich befindet.

d) Durch fleifsiges Umrühren mit einer hölzernen oder auch eisernen Spatel, wodurch das Absetzen der Eisenfeile am Boden, so wie das Anlegen der Masse verhindert, dagegen die Einwirkung der Atmosphäre begünstiget wird, läfst sich die Operation und die Austrocknung der Masse beschleunigen, wie auch, dafs man, wie gesagt, nie viel Wasser zum neuerlichen Verdünnen des Breyes anwendet.

e) Die Operation ist beendigt, wenn die Masse schwarz, zähe, teigartig geworden und so beschaffen ist, dafs etwas herausgenommen, ohne zu zerfallen, oder an den Fingern zu kleben, sich kneten läfst, und mit 10 Theilen Wasser behandelt, nur wenig unlösliches Pulver vom weinsteinsauern Eisenoxydulkali hinterläfst.

f) Die Formirung der Kugeln mufs aus der noch heifsen Masse geschehen, wobei man, um selben etwas Glanz zu geben, die Hände mit wenig Oehl fett macht, was Andere jedoch widerrathen, weil sie später noch mehr unansehnlich werden; die Trocknung geschieht an einem mässig warmen luftigen Orte, die Aufbewahrung geschützt vor Anziehung der Feuchtigkeit, damit die Kugeln nicht rostig werden.

Bei der gegenseitigen Einwirkung von Eisen, Weinstein und Wasser, wird letzteres partiell zersetzt, durch dessen Sauerstoff das Eisen oxydulirt wird, und sich sonach Hydrogen entwickelt, das Eisenoxydul *) tritt an ein Verhältnifs Säure des Weinsteins, wodurch also in Verbindung mit dem weinsteinsauern Kali, das Doppelsalz von weinsteinsauerm Eisenoxy-

*) Nach *Häle* wird die Einwirkung, und somit die Auflösung des Eisenoxyduls sehr befördert, wenn man in das erhitzte Gemenge reine Silberstücke legt, das hier mit dem Eisen einen electrischen Gegensatz bildet.

dul-Kali entsteht, das eine grau grünlicht-weifse Farbe besitzt, aber durch Einfluſs der atmosphärischen Luft Sauerstoff anzieht, und sich in weinsteinsaures Eisenoxyd-Kali verwandelt, was aber nicht immer vollständig erfolgt, demnach häufig die Eisenkugeln aus beiden der vorbenannten Verbindungen in ungleichen Verhältniſsen nebst beigemengtem Eisenoxydul bestehen, was vorzüglich dann der Fall ist, wenn weniger Weinstein genommen wurde, wie es nach einigen Dispensatorien der Fall ist, nach welchen gegen 1 Theil Eisenfeile 2 — 3 Theile Weinstein genommen werden sollen; nach einigen Angaben sollen die Ingredienzien mit schwachem Weingeist zu Brey angemacht, der Digestion unter Erneuerung des verdampften Fluidums die gehörige Zeit hindurch ausgesetzt werden. Das preuſsische u. a. Dispensatorien lassen zu den Eisenkugeln rohen Weinstein nehmen, in welchem Falle dieselben aber auch Gerbestoff, färbende Theile, das Ferment und vorzüglich den ganzen Antheil weinsteinsauern Kalk enthalten, was aber von keinem Einfluſs ist, da dieselben zum Bade bestimmt sind; zur Darstellung des Eisenweinsteins gibt besagtes Apothekerbuch folgende Vorschrift: $1\frac{1}{2}$ Unzen salzsaure Eisenoxydlösung (S. 779) werden mit destillirtem Wasser verdünnt, und so viel Aetzkalilauge zugegeben, als zur Fällung des Eisenoxydes nöthig ist, das nun sorgfältig ausgewaschen, und mit 1 Unze gereinigtem Weinstein vermengt, in ein irdenes Gefäſs gebracht, mit 8 Unzen destillirtem Wasser übergossen, und mit Hülfe gelinder Hitze aufgelöst, dann bis zur dünnen Extractconsistenz abgedampft, darauf in 3 Theilen destillirtem Wasser wieder aufgelöst, filtrirt, die Solution bei noch mässiger Wärme zur Trockenheit abgedampft, und die so erhaltene grünlichte, im Wasser gänzlich auflösliche Salzmasse in gut verstopften Gefäſsen aufbewahrt wird. Auch nach vielen andern Dispensatorien wird ein Unterschied zwischen dem Eisenweinstein zum innerlichen Gebrauche und den Eisenkugeln zum Bade

gemacht, zu welch ersterm gereinigter Weinstein, reine Eisenfeile, destillirtes Wasser genommen, das bereits gebildete weinsteinsaure Eisenoxyd-Kali in 6 Theilen heifsem Wasser wieder aufgelöst werden soll, wornach die filtrirte Solution mit Hülfe einer gelinden Wärme in einem irdenen oder steingutenen Gefäfse bis zur Trockenheit abgedampft, welche Masse in einem warm gemachten Mörser schnell zu Pulver gerieben, und dann in wohl zu verwahrende Gefäfse gebracht wird, von welcher Vorschrift mehrere derselben nur in der Quantität der zu nehmenden Ingredienzien oder in unwesentlichen Abänderungen im Verfahren abweichen, indem nämlich nach einigen Eisenoxydhydrat oder basisch kohlensaures Eisenoxyd zu nehmen ist, unter welchen das frisch bereitete basisch kohlensaure Eisenoxydulhydrat (S. 770) am zweckmässigsten zu verwenden wäre, wo dann die Bildung dieses Präparates von entsprechender Beschaffenheit durch alleinigen Digestionsprozefs vor sich geht, was schon an sich vortheilhaft und zweckmässig ist.

Die reine Doppelverbindung crystallisirt bei behutsamer Abdampfung der Auflösung in dunkelgrünen nadelförmigen Crystallen oder dergleichen Blättchen; wie sie aber beschriebenermassen dargestellt wird, ist sie eine dunkel grünlicht-braune Masse, welche zu Pulver gerieben, heller und mehr grün erscheint, einen salzig süfslichen, nur wenig zusammenziehenden Geschmack besitzt, an der Luft etwas Feuchtigkeit anzieht, ohne aber zu zerflieſsen, sich in 4 Theilen kaltem und 2 Theilen heifsem Wasser, wie auch in wässerigem Weingeist, nicht aber im Alkohol auflöset; in der Hitze wird es zerstört und kohlensaures Kali nebst Eisenoxydul mit Kohle gemengt, bleiben zurück. Alkalien zersetzen dieses Salz nach Prof. *Geiger* nicht, wohl aber Säuren, die Eisenoxydhydrat fällen *), es aber später

*) Dieses scheint auf eine andere Zusammensetzung des Salzes zu deuten, dafs nämlich das Eisenoxyd auch an einen

wieder aufnehmen, wodurch eine herbschmeckende Auflösung resultirt wird.

Die Stahlkugeln haben eine dunklere Farbe, sind nämlich mehr braunschwarz, etwas glänzend, fest, sonach im Innern nur wenig porös, schwer zu pulvern, besitzen einen flachmuschligen Bruch, sind ziemlich luftbeständig, aber in der Regel im Wasser nie ganz löslich, indem immer etwas Eisenoxydul, weinsteinsaurer Kalk und andere Beimengungen zurückbleiben.

Verwerflich sind die Eisenkugeln, wenn sie eine mehr graubraune Farbe besitzen, von Aufsen und Innen unansehnlich, oder auch röthlicht und sehr porös, wenig fest sind, sondern leicht in Stücke zerfallen, und mit 10 Theilen heifsem Wasser behandelt, eine verhältnifsmässig grofse Menge unlösliche Substanzen rücklassen, was vorzüglich von der S. 1094 unter c) beschriebenen fehlerhaften Bereitungsart herrührt, insbesondere ist beim Eisenweinstein darauf zu sehen, dafs er nicht kupferhältig (S. 1012) sey.

Weinsteinsaure Eisentinctur, tartarisirte oder *Ludwigs* Eisentinctur (*Tinctura martis tartarisata Ludovici seu Glauberi, Tinct. ferri tartarici*). Die österr. Pharm. von 1780 gibt zur Darstellung dieses nur wenig mehr gebrauchten Arzneymittels folgende Vorschrift: 4 Unzen reiner Eisenvitriol, eben so viel Weinsteinrahm und 6 Pf. Wasser werden (bei gelinder Hitze in einem steingutenen Gefäfse) unter beständigem Umrühren so lange gekocht, bis hieraus eine breyartige Masse geworden ist, die dann mit 6 Unzen einfachem Zimmtwasser verdünnt, in einen gläsernen Kolben gebracht, mit 8 Unzen rectificirtem Weingeist übergossen wird; nach mehrtägigem Digeriren filtrirt man die Flüfsigkeit und bewahrt sie auf.

Von dieser Vorschrift weichen die Angaben anderer Pharmacopöen nicht allein in der Quantität des Weinsteins zum Eisenvitriol, sondern auch in der Bestimmung des Lösungsmittels, jenes aus diesen beiden erhaltenen Magma's ab.; das preufsische Dispensatorium läfst von oben benannten Salzen 6 Unzen von jedem nehmen, mit 6 Pf. Wasser zur Honigsconsistenz kochen,

---

Theil Kali gebunden ist, oder dafs selbes analog des Boraxweinsteines zusammengesetzt ist.

und 6 Pf. Franzbranntwein zur Auflösung, die *Pharm. batava* 4 Unzen von beiden Salzen nehmen, mit 6 Pf. Wasser kochen, und dann zur Auflösung 4 Pf. weifsen Wein (was sehr zweckmässig *) ist) nehmen; nach der *Pharm. würtembergica* kömmt auf 4 Unzen Weinstein 1 Unze Eisenvitriol; sonst wird nach der ersten Angabe verfahren.

Dieses Präparat ist ein nach dessen verschiedenen Bereitungsart ungleichförmiges Arzneymittel, auf dessen Beschaffenheit, die Dauer und Art des Kochens, ob nämlich mehr oder weniger Luftzutritt statt gefunden hatte, dann der Alkoholgehalt des Auflösungsmittels Einfluss haben. Indem daher während der Einwirkung besagter Ingredienzien ein Antheil Weinsteinsäure an das entsprechende Verhältnifs Eisenoxydul, und dafür wieder Schwefelsäure an das Kali tritt, bildet sich weinsteinsaures Eisenoxydul, schwefel- und weinsteinsaures Kali, nebst welchen noch unzerlegter Eisenvitriol vorhanden ist, welch beide letzt benannten Salze sich wieder gegenseitig zersetzen können, so, dafs dadurch die Menge der ersten beiden Salze vermehrt wird, jedoch geht das Oxydulsalz — wenigstens theilweise — durch Anziehen von Sauerstoff in weinsteinsaures Eisenoxyd über; diese Verbindungen sind sonach gröfstentheils im Wasser, nicht aber im Alkohol löslich, denn mit letzterm in Berührung gebracht, wird eine nur wenig eisenhältige und gefärbte Tinctur erhalten, weil der gröfste Theil des in Rede stehenden Eisensalzes als eine basische Verbindung gefällt wird, daher die Anwendung des Weines seinem Säuregehalte entsprechend erscheint; da jedoch der Alkoholzusatz der bessern Haltbarkeit wegen nothwendig ist, so ist auch nur schwacher Weingeist zu nehmen.

Diese Tinctur ist gelbbraun, klar, schmeckt tintenhaft, und wird durch Zusatz von Alkohol getrübt.

Noch einigen Dispensatorien ist die *Tinctura martis helleborata* officinell, welche erhalten wird, indem man in 4 Unzen der vorigen Tinctur 2 Drachmen Nieswurzelextract auflöset.

g) Weinsteinsaures Quecksilber (*Tartras hydrargyri*, *Hydrargyrum tartaricum*, *Mercurius tartarisatus*). Nach der *Pharm. gallica* wird ein weinsteinsaures Quecksilberoxydul (*Tartras protoxydi mercurii*) folgendermassen bereitet: Einer Auflösung des

*) Buchners Repertorium 34. B. S. 141.

salpetersauern Quecksilberoxyduls wird so lange eine Solution des neutralen weinsteinsauern Kali zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, der mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, in der nöthigen Menge kochendem Wasser aufgelöst und zum Crystallisiren gebracht, welches Salz an einem dunkeln Orte getrocknet und aufbewahrt wird.

Dafs die Bildung dieses Präparates im Wege der doppelten Wahlverwandtschaft erfolgt, ist leicht zu entnehmen, jedoch kann es durch Behandlung mit kochendem Wasser leicht in ein basisches Oxydsalz übergehen. Selbes, bildet, durch Fällung erhalten, ein weifses Pulver, aus der heifsen Auflösung aber abgeschieden, weifse glänzende Blättchen, die am Lichte grau werden, in kaltem Wasser nicht, wohl aber in heifsem sich auflösen, und in der Hitze zersetzt werden, indem sich brenzliche Weinsteinsäure etc. entwickelt. Ein kalihältiges weinsteinsaures Quecksilberoxyd wird nach einigen Vorschriften dadurch bereitet, dafs man 1 Theil Quecksilberoxyd und 6 Theile Weinsteinrahm *) in einem Glasmörser mehrere Stunden lang (unter etwas Wasserzusatz) innig reibt, hierauf in der hinlänglichen Menge kochendem Wasser auflöset und dem Crystallisiren überläfst, wo dann die Verbindung von weinsteinsauerm Quecksilberoxyd-Kali sich in kleinen glänzenden schuppigen Crystallen absetzt, das metallisch schmeckt, und sich sonst wie das obige Salz verhält.

Die Auflösung desselben von 1 Unze in 1 Pf. Wasser heifst *Liquor vegeto-mineralis Pressavin.*

h) Weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali, gewöhnlich Brechweinstein, Spiefsglanzweinstein (*Tartras lixivae stibiatus, Tartras stibii et potassae, Tartras kalico-stibiatus, Kali stibiato-tartaricum, Tartarus emeticus seu stibiatus,*

*) Auch mit dem Quecksilberoxydul wird ein ähnliches Doppelsalz dargestellt.

Antimonium tartarisatum, *Tartarus antimonialis*) genannt, wurde 1631 von *Mynsicht* beschrieben und als Arzneymittel eingeführt, zu dessen Bereitung man allerley Antimonialpräparate, als Spiefsglanzglas, Spiefsglanzsafran, Algarothpulver etc. anwendete, und solches durch Kochen, Digeriren, Crystallisiren, oder Abdampfen der Auflösung zur Trockenheit darstellte. Die österr. Pharmacopöe gibt folgende Vorschrift an: Gleiche Theile Spiefsglanzsafran und gepulverter Weinstein, von jedem 8 Unzen, werden gemengt, in einem gläsernen oder porzellänenen Gefäfse mit 12 Pfund heifsem destillirtem Wasser übergossen und Alles an einem warmen Orte unter öfterm Umrühren mit einer hölzernen Spatel 3 Tage lang stehen gelassen, darauf durch eine halbe Stunde gekocht, die Flüfsigkeit nun abfiltrirt und durch wiederholtes Abdampfen und Erkalten zum Crystallisiren gebracht; das erhaltene Salz wird durch neuerliches Umrühren gereiniget, und nachdem es trocken geworden, in einem gläsernen Mörser zu einem gleichartigen Pulver zerrieben, das nun aufbewahrt wird.

Zu bemerken ist:

a) Um die gegenseitige Berührung der Ingredienzien zu vermehren, ist es vortheilhaft, selbe in ganz fein gepulvertem Zustande nur mit so viel Wasser anzurühren, dafs ein dünner Brey daraus entsteht, den man die angegebene Zeit hindurch unter häufigem Umrühren in Digestion stellt, dann aber mit mehr Wasser verdünnt, so lange nahe zum Siedepunct des Wassers erhitzt, bis eine Probe der Lauge mit 12 — 14 Theilen kaltem Wasser verdünnt, nicht oder kaum mehr getrübt wird.

b) Die Anwendung von metallenen Gefäfsen soll bei Darstellung dieses Präparates ganz vermieden werden, daher nur steingutene, porzellänene oder gläserne Gefäfse zum Digeriren, Filtriren und Abdampfen anwendbar sind.

c) Um die Crystallisation des Salzes auf dem Filtrum zu verhindern, und die Lauge schneller filtriren, auch den weinsteinsauern Kalk besser abscheiden zu können, ist es gut, selbe früher mit 2 bis 3 Theilen heifsem destillirtem Wasser zu verdünnen; der Rückstand auf dem Filtrum kann entweder nochmals

ausgekocht oder mehrmals mit heifsem Wasser ausgesüfst werden.

d) Ehe man die Lauge abdampft, soll sie längere Zeit stehen gelassen werden, damit der noch in selber befindliche Kermes und weinsteinsaure Kalk sich absetzen könne; das Abdampfen selbst mufs gleichfalls bei einer mässigen Hitze geschehen.

e) Sind die ersten Crystalle gefärbt, so reiniget man sie folgendermassen: Man löset sie vorher zerrieben in 15 Theilen heifsem destillirtem Wasser auf, und läfst die Solution einige Zeit ruhig stehen; die so klar gewordene Flüfsigkeit wird nun abgegossen, wenn nöthig noch etwas concentrirt, dann an einem kühlen Orte dem Anschiefsen überlassen; die letzte, keine schönen Crystalle mehr liefernde Lauge kann beseitiget werden.

§. 674. Erklärung. Wie allgemein bisher angenommen, entzieht das Antimonoxyd dem Weinstein das 2. Verhältnifs Säure, und bildet damit weinsteinsaures Antimonoxyd, welches mit dem weinsteinsauern Kali ein Doppelsalz liefert, jedoch ist dieses von ungleicher Beschaffenheit, denn die ersten Crystalle enthalten viel weniger Antimonoxyd, als die letzteren, und die uncrystallisirbare Mutterlauge die gröfste Menge hiervon *). Es ist demnach mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dafs das Antimonoxyd und ein Verhältnifs der Weinsteinsäure (analog mit der Borsäure etc.) eine Art Doppelsäure bildet, die sich nun mit dem 2. Antheil Weinsteinsäure mit der Basis theilt, jedoch in ungleichem Verhältnifse zusammen herauscrystallisiren, so, dafs die ersten Crystalle mehr weinsteinsaures Kali, die letzten aber mehr von besagtem weinsteinsauerm Antimonoxyd-Kali enthalten, sonach in viel gröfserm Grade brechenerregend sind, woraus zu entnehmen, das man ein sehr unreines, unsicheres, ja selbst gefährliches Präparat erhalten würde, wenn man die Lauge, anstatt sie zu crystallisiren, zur Trockenheit abdampfen wollte, da es die letzte, viel Antimonoxyd und wenig Kali enthaltende uncrystallisirbare Ver-

*) Jedoch auch die übrigen Salze, deren Säuren früher mit dem Antimonoxyd verbunden gewesen, besonders bei Anwendung von Algarothpulver salzsaures Kali etc.

bindung beigemengt enthielte. Um einen in der Wirkung mehr gleichartigen Brechweinstein vorräthig zu haben, müssen vorschriftsmässig sämmtliche Crystalle gleich nach der Bereitung zerrieben werden.

Die Angaben der übrigen Pharmacopöen weichen sehr von obiger Vorschrift und unter einander ab. Das preufsische Dispensatorium läfst gleiche Theile graues Antimonoxyd (S. 574) und Weinstein, das bayerische aber 3 Theile Spiefsglanzglas und 4 Theile Weinstein auf die oben angegebene Weise behandeln. Die *Pharm. gallica* hat basisch schwefelsaures Antimonoxyd (S. 575) gewählt, das mit gleichen Theilen Weinstein und Wasser digerirt etc. wird, wo dann die letzte Mutterlauge auch schwefelsaures Kali enthält, womit die *Pharm. londinensis* in der Hauptsache übereinkömmt. Die anderen Pharmacopöen lassen entweder gleichfalls Spiefsglanzsafran, Antimonoxyd (S. 574) oder Spiefsglanzasche oder Algarothpulver nehmen, und diese antimonoxydhältigen Präparate mit dem gleichen Gewichte Weinstein, oder in etwas gröfserm Verhältnifse (wie 4 zu 3 oder $3\frac{1}{2}$ etc.) nehmen, und weichen mehr oder weniger in der Manipulation, die aber nicht wesentlich verschieden ist, ab, demnach der Brechweinstein hiernach mehr oder weniger rein ausfällt, woraus sich ergibt, dafs nebst dem, nach (S. 574) bereiteten Antimonoxyd, noch der Spiefsglanzsafran zur Darstellung des Brechweinsteines geeignet ist, da er mit geringen Kosten und Umständen zu bereiten, auch keiner besondern Verunreinigung unterworfen, wie letzteres vorzüglich beim Spiefsglanzglas der Fall, welches nämlich oft bleyhältig ist. Da sowohl die Spiefsglanzasche als auch der Spiefsglanzsafran Antimonsulfurid enthalten, so wird unter Mithülfe der Wärme und des weinsteinsauern Kalis Kermes (S. 596) gebildet, der sich in der heifsen Salzlauge aufgelöst hält, aber nach dem Erkalten sich abscheidet, demnach die unter d) angegebenen Vorsichten nothwendig erscheinen; der etwa

vorhandene Arsenik bleibt meist in der letzten Mutterlauge, so dafs der Brechweinstein in der Regel arsenikfrey ist.

Der Brechweinstein crystallisirt in ungefärbten, durchsichtigen, glasglänzenden Prismen mit pyramidalischen Endflächen oder dergleichen rhombischen Octaedern, jedoch sind sie selten ganz ausgebildet, zerrieben bildet er ein mattes weifses Pulver, das geruchlos ist, aber einen salzig metallisch ekelhaften Geschmack besitzt, und, wie der Name sagt, brechenerregend wirkt; an der Luft verlieren die Crystalle ihren Glanz und Durchsichtigkeit, werden sonach matt, und erlangen ein porzellänartiges Ansehen, brauchen 14 bis 15 Theile kaltes und 2 Theile kochendes Wasser zur Auflösung; in Alkohol ist dieses Salz aber unlöslich; einer höhern Temperatur ausgesetzt, entweichen Wasser- und Dämpfe von brenzlicher Weinsteinsäure; geschieht die Zersetzung vor Einwirkung der Luft geschützt, so bleibt eine schwarze, pyrophorische Substanz zurück, die aus Antimonkalium und Kohle besteht, aufserdem aber Antimonoxyd-Kali. Der Brechweinstein wird unter Gegenwart des Wassers durch sehr viele Substanzen zersetzt, selbst die wässerige Solution dem Sonnenlichte ausgesetzt oder anhaltend gekocht, setzt Antimonoxyd ab; Schwefelwasserstoff scheidet hieraus Kermes (S. 599), Schwefelleberauflösungen aber Niederschläge den höheren Schwefelungsstufen entsprechend ab, Metalle fällen das Antimon, die Alkalien aber das Oxyd, die stärkern Säuren meist basische Antimonoxydsalze — nur die Weinsteinsäure Weinstein; mehrere Salze bringen gleichfalls Zersetzungen hervor, daher der Brechweinstein in keinem Brunnenwasser aufgelöst, noch mit Arzneymitteln, die salzige Bestandtheile enthalten, dispensirt werden soll; insbesondere bringen Gerbestoff und andere extractive Theile enthaltende Substanzen, wie Decocte, Extracte etc. eine Zersetzung des Brechweinsteins und Fällung des Antimonoxydes, jedoch in Verbindung mit jenen organischen

Stoffen hervor, demnach er dergleichen Arzneymitteln, wie den Pillen, Bissen etc. beigemengt, nicht, sondern nur in destillirtem Wasser aufgelöst mit einfachen oder Essig-Syrup, Sauerhonig etc. gemengt, die gewünschte Wirkung äufsern kann.

Fehlerhaft ist dieses Salz, wenn es gefärbt erscheint, sich in 15 Theilen destillirtem Wasser nicht vollkommen auflöset, sondern weinsteinsauern Kalk, Weinstein, Kermes etc. absetzt, und eine unklare Auflösung liefert, in der mit etwas destillirtem Essig angeschärften Solution eisenblausaures Kali Eisen oder Kupfer anzeigt, was sogleich ersichtlich ist, denn später wird die Solution wegen Zersetzung des eisenblausauern Kalis und des Brechweinsteins gleichfalls gefärbt.

Von dem Brechwein war schon S. 625 die Rede. — Die einfache Lösung von 2 Gran des oben beschriebenen Salzes in 4 Unzen Wasser aufgelöst, ist als Brechwasser nach mehreren Vorschriften officinell.

Es gibt noch mehrere vegetabilische Säuren, die theils noch nicht genau ermittelt sind, theils nichts pharmaceutisch Merkwürdiges darbieten; hierzu gehören vorzüglich die Caffee-, die Equiset- und Licopodiumsäure, erstere in Caffee, die andere in Equisetum; die letzterwähnte durch Behandlung des Bärlapsamens mit Aetzkalilauge gebildet, die Grünsäure in den *Scabiosen*, *Valerianeen* und vielen Familien der *Syngenesisten* aufgefunden, Lattichsäure in *Lactuca virosa* enthalten; Krammersche Säure aus der Ratanhiawurzel abgeschieden; die Polygalsäure (2. Theil S. 314), ferner die Rocellsäure (*Geigers* Magazin für Pharmacie 32. B. S. 371 u. s. f.), weiters die Strychnos- oder Igasursäure, in den Krähenaugen, den Ignatiusbohnen und Schlangenholze zu finden; Stoklacksäure in der sogenannten Stoklack (2. B. S. 555) aufgefunden, Solan-, Schwamm- und Tanacetsäure, die Tannensäure welche einen Bestandtheil des Harzes der Tannen- und Fichtenarten ausmacht, endlich die Zumin säure, welche sich während der sauern Gährung verschiedener mehliger Substanzen bilden soll, und noch einige andere, welche hier füglich übergangen werden können; dasselbe gilt von der durch Einwirkung der Salpetersäure auf Campfer, Kork, Milchzucker (oder Gummi) entstandenen Campfer-, Kork-, Milchzuckersäure, dann der durch Einwirkung der Hitze entstandenen brenzlichen Aepfel-, China-, Schleim- und

Weinsteinsäure; in Bezug der letztern ist nur zu bemerken, dafs, wie bereits S. 1001 in der Anm. gesagt, die unreine (d. h. empyreumatisches Oehl und Essigsäure haltende) brenzliche Weinsteinsäure früher als Weinsteingeist (*Spiritus tartari*, *Liquor pyro-tartaricus*) — die man bei der trockenen Destillation des rohen *) Weinsteins, und auch dessen Säure erhält — als Arzneymittel gebraucht, und auch neuerdings in Anwendung gesetzt wurde, wozu man die in der Vorlage **) befindliche Flüfsigkeit mehrmals durch ein nasses Filtrum hindurchgehen läfst, um sämmtliches empyreumatische Oehl zu entfernen, worauf man sie in wohl verschlossene Gefäfse aufbewahrt. — Selbe hat eine gelbbräunlichte Farbe, einen brenzlichen Geruch, und einen eben solchen, zugleich sauern Geschmack, ein spec. Gew. von ungefähr 1,005, setzt bei vorsichtigem Abdampfen braune Blättchen ab, die sich im Wasser wieder auflösen, und in stärkerer Hitze verflüchtigen lassen. — Setzt die Flüfsigkeit nach dem gelinden Verdunsten keine crystallinische, sich später verflüchtigende Masse ab, so ist sie nichts anders, als brenzliche Essigsäure.

21) Von den durch Einwirkung der Salzbasen auf Fettarten gebildeten (oder ausgeschiedenen) Säuren ist vorzüglich die Talg- oder Margarin- ***) und

---

*) Roher Weinstein soll nach *Göbel* nicht obige Säure, sondern nur brenzliche Essigsäure mit etwas Ameisensäure gemengt liefern, daher gereinigter Weinstein genommen werden müfste.

**) Da sich bei dieser Operation viel Gas entwickelt, so mufs Sorge getragen werden, dafs die geräumige Vorlage mit einer Röhre versehen werde, durch welche solches entweichen kann.

***) Mehrere Chemiker halten die Margarin- mit der Talgsäure für identisch, während Andere, und namentlich *Chevreul* und *Berzelius* 3 Säuren, nämlich: Talg-, Margarin- und Oehlsäure unterscheiden. — Ob diese Säuren im Fett schon gebildet, und an Ethal oder Oehlsüfs gebunden sind, und bei der Verseifung nur vermög näherer Verwandtschaft ausgeschieden werden, und in Verbindung mit Wasser an die Oxyde übergehen, oder ob vermög Wasserzersetzung die Fettsubstanzen mit den Bestandtheilen derselben in andern Ver-

Oehlsäure merkwürdig, da sie Bestandtheile der Seifen, mehrerer Pflaster und Salben ausmachen. Kommen Fett, Oehl oder Talg mit Alkalien oder andern Metalloxyden in Berührung, so erzeugen sich obige 2 Säuren und das sogenannte *Scheel*'sche, auch Glycerin-Oehl-, oder Fett-Süfs genannt, welch erstere mit der Basis Salze bilden, während in der Flüfsigkeit dieses Oehlsüfs aufgelöst bleibt; das Verhältnifs dieser Säuren in den Seifen ist jedoch in den verschiedenen Arten derselben abweichend; in den aus leicht schmelzbaren Fettarten bereiteten Seifen, z. B. mit Leinöhl etc. ist die Oehlsäure, in den Talgseifen aber die Talgsäure vorherrschend, jedoch bilden sich bei einigen Arten Fett und Oehl besondere und meistens flüchtige Fettsäuren, was unter andern beim Ricinus-, Sabadill-, Crotonöhl, der Kuh- und Ziegenbutter, Schöpsentalg, beim Fischthran, und wahrscheinlich noch vielen andern Fettarten der Fall ist.

Da weder die Talg- noch Oehlsäure für sich eine pharmaceutische Anwendung finden, so werde ich nur ihre characteristischen Kennzeichen aufführen.

---

hältnifsen vereinigt, jene Stoffe bilden, ist noch nicht ermittelt; allein letztere Ansicht scheint die wahrscheinlichere zu seyn, da die Producte der Verseifung durch Zusammenschmelzen nicht die vorige Fettsubstanz darstellen, selbe am Gewichte auch mehr betragen, als die Fettsubstanz, woraus sie gebildet worden, und diese Säuren sich auch auf andern Wegen, als durch Verseifung bilden, indem nämlich die Fettarten auch durch Hitze oder Säuren, besonders mit Vitriolöhl und Salpetersäure behandelt, ihr Mischungsverhältnifs ändern und sich benannte Fettsäuren bilden.

In Betreff des Unterschiedes zwischen der Talg- und Margarin-, auch Stearin-Säure genannt, bezieht sich selber auf die leichtere Schmelzbarkeit (48° R.), etwas weichere Consistenz, und auf ihre kleinere, dichter verwebte, weniger glänzende Crystallgestalt. Die Baumöhlseife enthält nebst öhl- auch margarinsaures Natron, und die im Opodeldoc sich erzeugenden Sternchen sind crystallisirtes margarinsaures Natron.

Um die Talgsäure darzustellen, wird eine aus reinem Talg bereitete Natronseife in Wasser aufgelöst, und mit einer zur Sättigung des Natrons hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure längere Zeit erhitzt, wo sich eine fettartige Masse absondert, die man so lange mit kochendem Wasser behandelt, bis dieses rein abläuft, wornach man sie zur Entfernung des Wassers gelinde erhitzt, dann aber mit kochend heifsem absoluten Alkohol behandelt und schnell filtrirt; aus der erkalteten Flüfsigkeit setzt sich die Talgsäure crystallinisch ab, die durch Pressen zwischen Fliefspapier und mehrmaliges Auflösen in heifsem Alkohol gereinigt werden kann, wo besonders durch neuerliche Filtration der halb erkalteten Masse die reine Talgsäure auf dem Filtrum crystallinisch erhalten wird. Dieselbe Säure erhält man bei der trockenen Destillation der festen Fettarten und des Wachses mit andern Producten, wie auch bei Behandlung des Talgs mit Salpetersäure oder Vitriolöhl. — Das bei Verwesung der Leichen unter besondern Umständen sich bildende Fettwachs (*Adipocire*) ist gleichfalls die in Rede stehende Substanz mit wenig Oehlsäure, Farbe- und einen riechenden Stoff verbunden.

Die Talg- oder Margarinsäure bildet, wie sie aus dem kochenden Alkohol sich absetzt (als Hydrat), perlmutterglänzend weifse Blättchen oder Nadeln, ist geschmack- und geruchlos, röthet, in Alkohol gelöst, das Lakmuspapier, ist im festen Zustande schwerer, im flüfsigen leichter als das Wasser; im letztern ist sie nicht, wohl aber in heifsem Alkohol, dann in fetten und ätherischen Oehlen auflöslich, bei etwa + 60° R. schmilzt sie, durch eine stärkere Hitze wird sie, zum Theil unverändert sublimirt, zum Theil zersetzt; mit salzfähigen Grundlagen bildet sie die sogenannten talgsauern Salze, von welchen die mit Alkalien im neutralen Zustande meistens auflöslich sind, aber durch viel Wasser saure Salze fallen lassen; mit Erden etc. gibt sie unlösliche Verbindungen.

Die Oehl-, auch Elainsäure genannt, bleibt bei Darstellung der Talgsäure in dem kalten Alkohol gelöst, aus welchem sie sich durch Verdunsten desselben absetzt, und durch nochmaliges Behandeln mit heifsem Alkohol und Aussetzen einer niedern Temperatur vollends von aller Talgsäure getrennt werden kann; die Hanf- und Leinöhlseife enthält sehr viel öhl- aber wenig margarinsaures Kali; behandelt man demnach diese Seifen wohl ausgetrocknet mit kaltem wasserfreyem Alkohol, so löst

sich das öhlsaure mit Zurücklassung des margarinsauern Kalis auf, welche Auflösung abgedampft, in wenig Alkohol wieder aufgelöst, mit Wasser vermischt, und dann mit Salz- oder Weinsteinsäure durch Kochen zersetzt wird. Im unreinen Zustande bildet sich selbe bei der trockenen Destillation der fetten Oehle für sich, oder des Schmalzes mit Salpetersäure, so auch bei Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf geschmolzenes Fett unter gelinder Erhitzung. Die mit Salpetersäure bereitete oxygenirte Salbe (siehe im 4. Bande) ist gröfstentheils ein Gemenge von Talg und Oehlsäure, eben so die sogenannte saure Seife (*Sapo acidus*), durch Zusammenreiben von Baumöhl mit $\frac{1}{8}$ Vitriolöhl bereitet; letztere enthält aufserdem eine besondere, aus Unterschwefelsäure und einer organischen Substanz bestehende Verbindung, Schwefelfettsäure genannt, die sich durch Waschen mit kaltem Wasser entfernen läfst.

Die Oehlsäure erscheint als ein farbenloses Oehl, gesteht aber bei einigen Graden unter o Reaum. zu einer weifsen, crystallinischen Masse, besitzt einen schwachen, etwas ranzigen Geruch und Geschmack, röthet das Lakmuspapier stark, ist im Wasser nicht, im Alkohol und Aether aber in allen Verhältnifsen löslich, läfst sich in luftleerem Raume überdestilliren, in Berührung der Luft erhitzt, bildet sich aber etwas brenzliches Oehl, Essigsäure und Gasarten, mit Grundlagen aber Salze, die eine weichere Consistenz, als die talgsauern Salze besitzen.

Die gebräuchlichsten Gemische von öhl- und talgsauern Salzen sind folgende:

a) Kaliseife (*Sapo kalinus*) erhält man durch Zusammenbringen von Aetzkalilauge und einem Oehl oder Fett, die man so lange unter Zusetzung von neuer schwacher Kalilauge mitsammen kocht, bis sich nach dem Erkalten kein Fett mehr ausscheidet und eine zähe galertartig durchscheinende Masse entstanden ist. Nach Beschaffenheit des zur Saponification angewandten Fettes, und des getroffenen Verhältnifses zwischen Alkali und Fett bekömmt man entweder eine weifse durchscheinende galertartige, oder eine braun- auch grüngefärbte *) schmierig zähe Masse, die entweder geruch-

*) Die sogenannte grüne Seife wird aus Hanföhl und Talg

los, oder von ranzigem Fett und flüchtigen Fettsäuren übelriechend ist, und einen milden oder scharfen Geschmack besitzt, sich im Wasser und auch im Weingeist auflöst, in welch letzterm die der Seife beigemengt gewesenen fremdartigen Salze, die von der schlechten Beschaffenheit der Pottasche, oder von der unvollkommenen Zersetzung des kohlensauern Kalis herrühren, zurück bleiben; jedoch auch durch viel zugesetztes Wasser entsteht eine Trübung wegen Ausscheidung der sauern öhl- und talgsauern Salze; durch die meisten Säuren erfolgt eine Zersetzung dieser Verbindungen, indem die Oehl- und Talgsäure ausgeschieden wird, durch andere, besonders solche Salze, die eine Basis der 2. und 3. Ordnung enthalten, erfolgt eine Zersetzung und Bildung von unlöslichen Seifen (S. 326).

b) Natronseife (*Sapo natrinus*). Von dieser Seife werden mehrere Arten in pharmaceutischer Hinsicht verwendet, als:

α) Medicinische Seife (*Sapo medicinalis seu medicatus, Sapo sodae amygdalinus*). Nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe wird dieses Präparat folgendermassen dargestellt: Aus 4 Pf. crystallisirten kohlensauerm Natron, eben so viel lebendigem Kalk und 20 Pf. Wasser wird auf die S. 984 a), b), c) beschriebene Weise eine Aetznatronlauge bereitet, und selbe in einem silbernen oder eisernen Gefäfse so weit concentrirt, dafs sie im erkalteten Zustande ein spec. Gew. von 1,350 besitzt, wornach sie in einem glasurten irdenen Gefäfse an einen kühlen Ort gebracht, das doppelte Gewicht Mandelöhl zugegeben, und unter häufigem Umrühren mit einer hölzernen Spatel Alles in gegenseitige Berührung gesetzt wird; wenn durch diese Behandlung die Masse dicklich geworden ist, wird sie in hölzerne Formen gegossen, worin man

---

mittelst Aetzkalilauge, der man öfters durch mit Kali abgeriebenen Indigo die grüne Farbe mittheilt, bereitet.

sie so lange läfst, bis sie eine feste Beschaffenheit erlangt hat; die so erhaltene Seife zerschneide man in Tafeln, lasse sie an einem mäfsig warmen Orte vollends austrocknen und bewahre sie auf.

Die eigenen hölzernen Formen lassen sich durch hölzerne Schachteln, die man fein durchlöchert, und mit dichter Leinwand belegt, ersetzen; übrigens mufs die angegebene Vorschrift genau befolgt werden, weil durch Kochen des Oehles mit der verdünnten Natronlauge eine ranzige Seife erhalten würde, sonst ist noch zu bemerken, dafs die Einwirkung der Natronlauge auf das Oehl durch fast ununterbrochenes Umrühren während einigen Stunden begünstiget werden mufs, weil sonst das Natron Kohlensäure ansieht, alles Oehl nicht saponificirt, sonach ranzig, und eine schmierige, übel riechende Seife erhalten wird. Mit obiger Vorschrift kommen die Angaben der meisten übrigen Dispensatorien überein, nur einige derselben, insbesondere das preufsische Apothekerbuch läfst frisches Provenzeröhl nehmen.

Die Bildung der Seife oder der Saponificationsprozefs wurde schon oben erläutert; aus dem Oehle, und wahrscheinlich vermög partieller Wasserzersetzung, sohin unter Aneignung dessen Bestandtheile bildet sich nämlich aus jenem Oehl- und Talgsäure nebst Oehlsüfs, welch erstere 2 mit dem Natron in Verbindung gehen, letzteres aber im Wasser gelöst bleibt.

Die medicinische Seife bildet eine weifse feste, Anfangs knetbare, dann aber mehr harte zerreibliche Masse, die einen nur schwachen eigenthümlichen Geruch, und einen milden sogenannten Seifen-Geschmack besitzt, trocknet, wie alle Natronseifen, an der Luft immer mehr aus, ist im Wasser jedoch etwas schwerer, als die Kaliseife, wie auch im Alkohol löslich; durch Säuren und Salze erfolgt gleichfalls eine Zerlegung.

Von einer guten medicinischen Seife verlangt man sonach, dafs sie weifs, ungefleckt, fest, zwar fettig anzufühlen, eigentlich aber nicht fett sey, demnach auf Papier gelegt, keine Oehlflecke hinterlasse, keinen ranzigen Geruch und scharf alkalischen Geschmack besitze, im Wasser und Weingeist ohne Rückstand und ohne Oehl abzusondern, auflöslich sey, welche Auflösung

mit Ammoniak versetzt, weder Kupfer noch Eisen anzeigen darf. — Nach *Bucholz* enthält die medicinische Seife noch immer etwas freyes, zuweilen auch kohlensaures Natron, dann Oehlsüfs, wovon sie durch Auflösen in gleichen Theilen kochendem destillirtem Wasser, dem man $\frac{1}{8}$ Theil Kochsalz zugesetzt hat, und Ausgiefsen der zum einmaligen Aufwallen gebrachten Solution auf ein genäfstes leinenes Tuch gereiniget wird, durch welches die Salzlauge durchfliefst, die Seife aber erstarret, die dann in neue Tücher eingeschlagen, ausgestüfst, dann ausgedrückt, zerschnitten und vollends getrocknet wird.

β) Venetianische Seife (*Sapo venetus*) ist gleichfalls eine Oehl-Natronseife, und wird nicht allein in Venedig, sondern auch in Triest, Genua, Gallipoli, dann im südlichen Frankreich zu Marseille, Toulon, wie auch in Spanien zu Alicante und Valenzia etc. aus Sodalauge (1. B. S. 227) und Olivenöhl (meist auch unter Zusatz vom andern Sämenöhle, damit das Product mehr glatt und nicht griesig wird) erzeugt, dann in Handel gesetzt, demnach die venetianische und spanische Seife von der medicinischen nur durch die mindere Reinheit verschieden ist. — Gute venetianische Seife mufs eine weifslichte, nur wenig ins Gelbe gehende Farbe haben, fettig jedoch glatt anzufühlen, sonach nicht weich seyn, keinen widerlichen ranzigen Geruch, und einen milden, keineswegs stark alkalischen Geschmack besitzen, an der Luft nicht feucht werden, sich in destillirtem Wasser ganz zu einer etwas milchigen Flüfsigkeit auflösen, ohne Oehl abzusondern, auch im Alkohol aufgelöst, darf sie nur einen geringen Rückstand hinterlassen.

Die gefleckte oder marmorirte Seife darf, da sie metallhältig ist, zum medicinischen Gebrauche nicht verwendet werden.

Die venetianische Seife wird zur Bereitung des sogenannten Seifengeistes (*Spiritus saponis seu saponatus*, *Tinctura saponis*, *Alcoöl saponatum*) verwendet, wozu nach der *Pharm. austr.* 3 Unzen derselben, 1 Quentchen kohlensaures Kali, $1\frac{1}{2}$ Pf. Weingeist von 0,910 spec. Gew. und $\frac{1}{2}$ Pf. Lavendelblühtwasser bis zur vollständigen Auflösung in Digestion gesetzt werden, wornach man die filtrirte Flüfsigkeit aufbewahrt.

Die Vorschriften der andern Pharmacopöen weichen sehr in der Quantität der Seife, der Stärke des Alkohols und den übrigen Zusätzen ab; so läfst die *Pharm. bavarica* 1 Theil Seife in 4 Theilen schwachem Weingeist, die *Pharm. borussica, hassia, saxonica* etc. 1 Theil der erstern in 3 Theilen rectificirtem Weingeist und 1 Theil Rosenwasser auflösen; die *Pharm. rossica* läfst 4 Unzen spanische Seife, 2 Unzen kohlensaures Kali mit 1 Pf. Wasser bis zu einer dicklichen Masse kochen, und diese mit 16 Unzen Lavendelgeist digeriren.

Der Seifengeist bildet eine blafsgelbe Flüfsigkeit von schwachem, der Seife und dem Auflösungsmittel zukommenden Geruche und gleichem Geschmacke, schäumt zwischen den flachen Händen gerieben stark, läfst sich mit reinem Wasser vermischen; durch salzige, saure und andere ähnliche Flüfsigkeiten erfolgt aber eine Trübung.

γ) Debrezinerseife (*Sapo debrecinensis*) ist eine Natrontalgseife, unterscheidet sich sonach von den vorhergehenden zwey Arten Seifen dadurch, dafs selbe mehr talg- als öhlsaures Natron enthält, sonach in heifsem Weingeist gelöst, keine klar bleibende Flüfsigkeit, sondern nach dem Erkalten eine galertartige Masse liefert, welche die Basis des sogenannten Opodeldocs — wovon im 4. Bande gehandelt wird — ausmacht; dieselbe wird in Ungarn durch Kochen der Natronlauge mit Talg bereitet (zu der schwarzen ungarischen Seife nimmt man auch altes Fett, Speck etc.), und dann in Handel gebracht. Sie ist weifs, trocken, glatt, schwammig, aber doch fest, übrigens von gewöhnlicher Beschaffenheit den Seifen.

δ) Gemeine oder Hausseife (*Sapo venalis seu domesticus nostras*). Selbe wird von den Seifensiedern gewöhnlich dadurch bereitet, dafs sie in die Mitte eines Aschenhaufens Kalk bringen, diesen, damit er zu Pulver zerfalle, mit Wasser besprengen, welcher nun mit der Asche untereinander geschaufelt wird; das so erhaltene Gemenge wird in Bottiche gebracht, und nach Art der Pottasche (2. B. S. 623) ausgelaugt; die zuerst abfliefsende Lauge ist concentrirt und heifst Feuer-, die nachfolgende schwächere aber Abricht-

lauge; erstere wird in einem kupfernen oder eisernen Kessel mit ungefähr 4 Theilen Talg bei Anfangs schwacher, dann aber etwas stärkerer Hitze, unter Zusetzung der Abrichtlauge so lange gekocht, bis eine durchsichtige, galertartige, dem aufgelösten Tischlerleim ähnliche Masse daraus geworden ist, demnach selbe auch Seifenleim genannt wird; derselben wird nun die nöthige Menge Kochsalz (auf 100 Theile Talg ungefähr 30 Theile desselben) zugesetzt und weiter vorsichtig gekocht, während welchem eine Zersetzung der Anfangs gebildeten Kaliseife erfolgt, und sich nun salzsaures Kali, das in der noch vorhandenen Flüfsigkeit enthalten ist, und öhl- und margarinsaures Natron erzeugt, welch letztere Verbindung sich von der vorbenannten, als eine grieſsige Substanz absondert; hat selbe eine solche Beschaffenheit, daſs eine herausgenommene Probe an den Fingern nicht mehr anhängt, so läſst man sie überkühlen, schöpft sie mit einer Kelle heraus, und bringt sie in durchlöcherte, mit grober Leinwand belegte Formen; nach dem Erstarren wird die so erhaltene Seife zerschnitten, und an einem luftigen Orte dem Trocknen überlassen. Zuweilen wird der Asche auch Pottasche oder Soda zugesetzt, oder aus letzterer unmittelbar eine Lauge bereitet, und wie vorhin verfahren.

Die gehörig bereitete Hausseife ist weiſs, glatt, trocken anzufühlen, wird an der Luft fester und ist im Wasser und heiſsem Weingeist beinahe ganz auflöslich; hat man jedoch unreine, angebrannte Fettarten genommen, oder hat man absichtlich gewöhnlichen Eisenvitriol zugesetzt, um derselben eine marmorirte Beschaffenheit zu geben, oder sonst nicht gehörig verfahren, so ist sie gefärbt, übelriechend, scharf schmeckend, zieht an der Luft Feuchtigkeit an, und ist im Wasser, wie auch in starkem Alkohol nicht löslich, sonach auch zum pharmaceutischen Gebrauche unanwendbar.

ε) Bleyseife, in Form des Bleypfla-

sters *), von welcher aber, um dieses pharmaceutische Präparat nicht von den übrigen Pflastern zu trennen, im 4. Bande, und so auch von mehreren andern dergleichen seifenartigen Zusammensetzungen die Rede seyn wird.

Die nebst der Oehl- und Talgsäure sich noch aus einzelnen Fettsubstanzen bildenden besondern Säuren, als die Butter-, Caprin-, Caproin-, Hircin-, Phocen- u. a. Säuren haben kein specielles pharmaceutisches Interesse, daher sie füglich übergangen werden können.

Nach *Unverdorben* reihen sich an die negativen Pflanzenstoffe die Harze, weil sie mit den Alkalien Seifen bilden, und die alkoholische Solution das Lakmuspapier röthet.

II. Pflanzenbasen.

§. 675. Die sich positiv verhaltenden nähern Bestandtheile des organischen Reiches heifst man auch Alkaloide (S. 165), da sie mehr oder weniger alkalische Reaction äufsern und die Säuren neutralisiren; in Bezug dessen, ob sie eine deutliche alkalische Reaction besitzen, hat man sie auch in organische eigentliche Alkalien und salzfähige organische, aber nicht reagirende Ba-

*) Bleypflaster, so auch die Quecksilberseife und die gelbe Quecksilbersalbe sind sonach Salze, und können, besonders ersteres zwey, im Wege der doppelten Wahlverwandtschaft dargestellt werden, und wirklich haben *Schwenke* und *van Dyk* Versuche angestellt, wie das Bleypflaster am besten auf diese Art darzustellen seyn könne, was nämlich erfolgt, indem man reine weifse Seife, in 5 Theilen Wasser gelöst, mit ½ Theil Bleyzucker in 2½ Theilen Wasser gelöst, zusammengiefst, wo nun das unlösliche öhl- und talgsaure Bleyoxyd als eine flockige Masse gefällt, das entstandene essigsaure Natron aber aufgelöst bleibt, welch ersteres gut ausgewaschen und zusammengeschmolzen wird; jedoch ist nach *Berzelius* das gewöhnliche Bleypflaster eine basische, und die auf besagte Art dargestellte eine neutrale Verbindung; jene enthält 3mal so viel Bleyoxyd als letztere.

sen (Subalkaloide) eingetheilt, und selbe wieder in verschiedene Unterabtheilungen gebracht. Man hat bereits eine grofse Anzahl dieser nähern Bestandtheile der Organismen entdeckt, deren Summe sich noch stets vermehrt, da gegenwärtig jede einzelne Pflanzenspecies, ja jeder besondere Theil der hiervon abstammenden Producte hierauf untersucht wird, so, dafs es nun bald keinen dergleichen nur einigermassen ausgezeichneten Artikel geben wird, von dem nicht ein besonderes — i n nachgewiesen seyn würde; jedoch ist zu vermuthen, dafs mehrere dieser organischen Gebilde, besonders jene, welche zu einer und derselben natürlichen Pflanzenfamilie gehören, identisch seyen, wie zum Theil bei mehreren schon nachgewiesen, die sonach nur mit andern mehr oder weniger bekannten Stoffen verbunden oder nur gemengt sind, wodurch ihr abweichendes Verhalten erklärlich wird. Gewöhnlich sind die Alkaloide an Säuren oder andere negativ sich verhaltende Substanzen in den Pflanzentheilen und deren Producten enthalten, und machen so in weiterer Verbindung Bestandtheile der Organismen aus; da sonach die Zusammensetzung derselben sehr verschieden ist, so mufs man oft sehr abweichende Verfahrungsarten anwenden, um jene Stoffe abzuscheiden, wie sich aus nachfolgendem ergibt; meistens kömmt es darauf an, der Substanz etc. woran das Alkaloid gebunden ist, einen andern näher verwandten Körper darzubieten, oder jenes selbst durch kräftigere Auflösungsmittel, z. B. verdünnte Säuren auszuziehen, dann diese Verbindung wieder zu zersetzen, oder so viel als möglich die andern beigemengten Stoffe zu entfernen, und die gesuchte Substanz zu isoliren, was sonach durch Weingeist, Aether, Bleyzuckersolution etc. geschieht. Hier wollen wir vorzüglich jene dergleichen Pflanzenbasen erwähnen, die in den als Arzneymittel gebrauchten vegetabilischen Substanzen sich vorfinden, und zwar:

A. Eigentliche Alkaloide.

1. Atropin (*Atropinum*). Selbes ist in dem Kraute, Wurzel und Samen der Tollkirsche (2. Band S. 416) enthalten. Unter den verschiedenen angegebenen Methoden, diesen Stoff darzustellen, dürfte nachfolgende die vorzüglichste seyn: Man infundirt die Blätter besagten Krautes, welche diesen Stoff an Aepfelsäure gebunden enthalten, mit siedendem Wasser, läfst es eine Stunde digeriren, seiht die Flüfsigkeit ab, behandelt die Blätter mit weniger Wasser noch 1 oder 2 mal, und preft endlich den Rückstand gut aus; sämmtliche Fluida werden bei gelinder Wärme bis auf etwa die Hälfte concentrirt, durchgeseiht, und noch heifs $\frac{1}{8}$ von dem angewandten Gewichte Kraut reiner Bittererde zugesetzt, Alles neuerdings einige Stunden in Digestion gestellt, dann aber dem Sedimentiren überlassen; der sich bildende Bodensatz wird ganz wenig, um vom Alkaloid nichts zu verlieren, mit kaltem Wasser abgewaschen, nun getrocknet und in einem Kolben mit dem doppelten Gewichte Alkohol einige Zeit digerirt, das alkoholische Fluidum heifs abfiltrirt, der Rückstand nochmals auf diese Weise extrahirt, sämmtliche alkoholischen Fluida, sammt dem sich etwa abgesetzten Pulver nun einer Destillation bei gelinder Hitze unterworfen, um den Weingeist wieder zu gewinnen, die zurückbleibende Substanz in möglichst wenig essigsäurehältigem Wasser aufgelöst, die Solution filtrirt und mit Ammoniak präcipitirt, es fällt so das Atropin, obwohl nie chemisch rein heraus, dessen Reinigung aber mit Verlust an Educt *) verbunden ist. Man erhält so eine mehr oder weniger gelb gefärbte extractartige Masse, aus der sich nur schwer crystallinische Körner oder Nädeln absetzen; es ist ge-

*) Mehrere Versuche nämlich, um reines Atropin darzustellen, verunglückten, weil entweder das Atropin leicht zersetzbar, flüchtig, oder wie nun auch ermittelt, im Wasser und kaltem Weingeist löslich ist.

ruchlos, schmeckt aber bitter und wirkt giftig. Das reine Alkaloid soll in ziemlich langen, ungefärbten, zusammengehäuften Nadeln crystallisiren, geruch- und geschmacklos, im Wasser und kaltem Weingeist nur wenig löslich seyn, jedoch scheint die Löslichkeit gröfser zu seyn, als sonst angegeben wird; übrigens wirkt es narcotisch, und hat die besondere Eigenschaft, die Pupille des Auges in der kleinsten Quantität zu erweitern, und wurde zu diesem Zwecke bei Staaroperationen verwendet. In der Hitze scheint sich dieser Stoff wenigstens theilweise zu verflüchtigen, weil der sich während dem Kochen aus der wässerigen oder alkoholischen Solution sich entwickelnde Dampf*) narcotisch wirkt; mit Säuren liefert es salzähnliche Verbindungen.

2. Brucin (*Brucinum*). Dieses macht einen Bestandtheil der Brechnufs, der unächten Angustura (2. B. S. 355), der Ignatiusbohne (2. B. S. 502), und des Schlangenholzes aus; von ersteren, nämlich den Krähenaugen wird das Brucin gewöhnlich bei Gelegenheit der Darstellung des Strychnins gewonnen, welch beide in Verbindung mit Igasursäure darin enthalten sind, von dessen Abscheidung sonach später die Rede seyn wird. Das reine Brucin bildet kleine Prismen oder Blättchen, ist geruchlos, besizt aber einen sehr bittern, lange anhaltenden Geschmack und wirkt auf den thierischen Organismus als heftiges Gift; sonst ist es luftbeständig, in ungefähr 500 Theilen heifsem und über 800 Theilen kaltem Wasser, wie auch im Weingeist, nicht aber im Aether löslich, in der Hitze schmilzt es, erstarrt dann wachsartig, wird aber stärker erhitzt, zersetzt; mit Säuren liefert es Salze; durch Salpetersäure wird es rothgelb, welche Farbe durch salzsaures Zinnoxydul ins Violette verändert wird; Schwefelsäure färbt es erst roth, dann wird es grün.

*) Diesemnach soll bei Bereitung desselben alles anhaltende Kochen vermieden werden.

3. Chinin (*Chininum, Chinium*). Unter allen alkaloidischen Stoffen hat dieser, der in den verschiedenen Chinasorten in veränderlicher Quantität, wie bei jeder Art in der pharmaceutischen Waarenkunde (2. B. S. 366 u. s. f.) speciell angegeben wurde, nebst den alda S. 383 angeführten Bestandtheilen vorhanden ist, die meiste medicinische Anwendung gefunden, und sich derselben auch noch immer zu erfreuen, weswegen nicht nur zahlreiche Vorschriften zu dessen, und insbesondere des schwefelsauern Chinins gegeben, sondern die Darstellung desselben in mehrere Pharmacopöen aufgenommen wurde, aus welcher Ursache es auch nöthig ist, hierüber etwas umständlicher, und zwar zuerst von den vorzüglichsten Bereitungsarten des schwefelsauern, dann des reinen Chinins zu reden, weil letzteres aus ersterm am leichtesten und reinsten abgeschieden werden kann.

Die preufsische Pharmacopöe gibt zur Darstellung des schwefelsauern Chinins folgende Vorschrift: 2 Pf. gröblich gepulverte Königschinarinde werde in ein steingutenes Gefäfs gebracht, mit 12 Pf. heifsem Wasser, dem man 1½ Unze Salzsäure zugesetzt hat, übergossen, dann 6 bis 8 Stunden lang digerirt, worauf man die Flüfsigkeit colirt, den Rückstand auspreſst, und noch 2 bis 3 mal auf diese Weise mit salzsäurehältigem Wasser behandelt; sämmtliche Fluida werden jetzt mit so viel Aetzkaliflüfsigkeit versetzt, dafs die Säure noch ganz wenig vorwaltet, und dann bei gelindem Feuer in einem steingutenen Gefäfse bis auf 4 Pf. concentrirt; der nach dem Erkalten filtrirten Flüfsigkeit wird nun 1 Unze Aetzkalk zugesetzt, den man aber früher in die sogenannte Kalkmilch (S. 896) verwandelt; man läfst Alles unter häufigem und fleifsigem Umrühren einen Tag stehen, filtrirt die Lauge ab, süfst das auf dem Filtrum Bleibende mit reinem Wasser aus und trocknet solches. Diese bei mässiger Wärme gehörig getrocknete kalkige Substanz wird zerrieben, in einen Kolben gebracht, mit 8 Theilen höchst rectificirtem Weingeist

übergossen, in Digestion gestellt, die Tinctur heifs abfiltrirt, und so der Kolbeninhalt noch 2 bis 3 mal behandelt (so lange nämlich der Weingeist noch bedeutend bitter wird, so wie man auch zuletzt denselben bis zum Sieden erhitzen, und die auf ein Filtrum gebrachte Kalksubstanz noch mit heifsem Alkohol aussüfsen kann); sämmtliche Tincturen werden einer Destillation unterworfen, so, dafs nur noch ungefähr 4 Unzen Fluidum übrig bleiben; diesem setze man 5 Drachmen oder so viel verdünnte Schwefelsäure zu, als zur Neutralisation des Chinins erforderlich ist, welche Flüfsigkeit bei gelinder Wärme (in einer Porzellänschale) noch etwas — bis zum Absetzen vom Salz — concentrirt, dann aber bis zum Erkalten beständig umgerührt, und die erhaltene Salzmasse mit Hülfe einer reinen beinernen flachen Spatel ausgedrückt wird, um die Mutterlauge zu entfernen, was durch 2 bis 3maliges Aufgiefsen von ganz kleinen Quantitäten destillirtem Wasser, neuerliches Abgiefsen und Ausdrücken noch mehr befördert wird; das so gereinigte Salz wird in ungefähr 9 bis 10 Pf. kochend heifsem destillirtem Wasser aufgelöst, und durch Abdampfen, dann Aussetzen an einen kühlen Ort zum Crystallisiren gebracht, welches Salz dann auf weifsem Fliefspapier getrocknet und aufbewahrt wird.

Erklärung. Die Königschinarinde enthält, nebst Chinin an Chinasäure gebunden, noch andere nähere Bestandtheile, als Chinaroth, chinasauern Kalk, einen eigenthümlichen Gerbestoff und andere extractive Theile; durch die Behandlung mit salzsäurehältigem Wasser wird das Chinin aus seinen anderweitigen Verbindungen frey gemacht, und in ein mehr auflösliches Salz verwandelt, welches sonach im Wasser, jedoch nebst andern zugleich mit Hülfe der Wärme ausgezogenen Substanzen enthalten ist; damit nun nicht zu viel von der Flüfsigkeit aufgenommen werde, ist es ganz zweckmässig, die Chinarinde nicht auszukochen, sondern nur durch Digestion zu extrahiren, besonders da man

sonst eine trübe, schwer zu filtrirende Flüssigkeit und eine grosse Quantität des kalkigen unlöslichen Präcipitats bekömmt, der keineswegs eine gröfsere Ausbeute an Educt liefert; wenigstens sollte nur die letzte Extrahirung mit Hülfe der Siedhitze, und zwar in Ermanglung hinlänglich grofser Gefäfse von Steingut, die man durch Wasserdämpfe erhitzt, am besten dergestalt geschehen, dafs man die in einen steingutenen Topf gebrachte Rinde mit salzsäurehältigem Wasser anrührt, besagten Topf mit einem durchlöcherten Deckel versieht, in dessen Oeffnung eine starke gläserne oder porzellänene Röhre bringt, die bis nahe am Boden reicht, und dessen untere Mündung mit einfacher grober Leinwand umgeben, die obere aber mit dem S. 226 beschriebenen Dampfentwicklungsapparate versehen ist, aus welcher man die durch rasches Sieden entwickelnden Wasserdämpfe durch ungefähr eine halbe Stunde in besagtes Gefäfs streichen läfst, wornach man das Fluidum absondert, und die Rinde, wenn sie eine bedeutende Bitterkeit besitzt, nochmals einer gleichen ½stündigen Operation unterwirft, sonst aber gehörig auspreist. Das nachfolgende Zusetzen von Aetzkalilauge *) hat den Zweck, die in der sauern Flüssigkeit sich aufgelöst haltenden Substanzen abzuscheiden, jedoch darf die Lauge keineswegs vollständig neutralisirt werden, weil sonst gleichzeitig eine Fällung der schwer löslichen Alkaloide erfolgen würde, wie sich aus Nachfolgendem ergibt: Wird der gehörig concentrirten Flüssigkeit Kalkmilch zugesetzt, so entzieht der Kalk nicht allein dem Chinin seine Säure, sondern verbindet sich mit den färbenden und extractiven Theilen, insbesondere mit dem Chinaroth und dem vorhandenen Harze, und macht selbe schwer löslich, nebst welchem jedoch auch das Alkaloid gefällt wird, weswegen es nöthig ist, genug Kalk zuzusetzen, so, dafs die Lauge alkalisch

*) Man könnte auch der Wohlfeilheit wegen der Lauge so lange geschlämmte Kreide zusetzen, bis selbe nur noch schwach sauer reagirt.

reagirt, und dafs man den Kalk durch oft wiederholtes Umrühren mit der Flüfsigkeit*) in Berührung setzt, um besagte Einwirkung zu begünstigen; der Bodensatz besteht sonach aus den Alkaloiden, freyen und an Chinaroth gebundenen Kalk; da jedoch das Chinin im Wasser schwer löslich ist, so kann durch Waschen mit kaltem Wasser die Entfernung der anderweitig vorhandenen salzigen und im Wasser löslichen Substanzen geschehen, jedoch ist ein öfteres Aussüfsen zu widerrathen, da sich die Menge des dem kalkigen Rückstande beigemengten Chinins in diesem Verhältnifse vermindern mufs. Durch die nachfolgende Behandlung mit Alkohol wird vorzugsweise das Alkaloid, jedoch auch die der frühern Extrahirung entgangenen Substanzen theilweise, besonders aber das mitgefallene Harz aufgelöst, jedoch mufs die Solution, welche eine gelblichte Farbe hat, immer heifs filtrirt werden, damit sich ersteres nicht wieder während dem Erkalten abscheide; durch die Entfernung des Alkohols und Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich nun schwefelsaures Chinin, welches sich leichter als das reine Alkaloid crystallinisch darstellen und so von den übrigen Beimengungen befreyen läfst, besonders, wenn man die Crystallisation stört, wo dann besagtes Salz nur verhältnifsmässig wenig Mutterlauge einschliefst, die durch die nachfolgende Behandlung mit kaltem Wasser noch mehr entfernt wird, sonach die Entfärbung**), beson-

*) Die über dem Bodensatze befindliche Flüfsigkeit enthält sonach salzsaures Kali und Kalk, dann chinasauern Kalk (S. 1026) nebst gelbem Färbestoff und den andern extractiven Theilen, wie auch einen geringen Antheil Alkaloid, den man dadurch noch gewinnen kann, dafs man die Lauge mit etwas Schwefelsäure übersättiget, auf eine geringe Quantität einkocht, wieder mit Kalkmilch versetzt etc., jedoch wird dieses kaum die Kosten ersetzen.

**) Obgleich es in gewisser Hinsicht nothwendig ist, die chemischen Präparate in gröfstmöglicher Reinheit darzustel-

ders wenn man diese Operation nochmals wiederholt, mit Kohle, was mit Verlust an Product verknüpft ist, entbehrlich wird. Durch Auflösen in kochendem Wasser, dem man einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zusetzt, und neuerlich gestörte Crystallisation, dann nochmaliges Auflösen in schwefelsäurehältigem Wasser und freywilliges Absetzen, aus welcher Solution nämlich nach dem Erkalten ein Theil, nach weiterm Verdunsten — am besten im Wasserbade — aber das übrige Salz anschiefst, läfst sich die Reinigung recht zweckmässig vornehmen.

Die letzten Antheile Flüfsigkeit, so wie jene Abwaschwasser, welche nämlich durch das Auslaugen des Kalkpräcipitats und der zuerst erhaltenen Crystalle erhalten worden sind, können bei einer neuen Operation benützt werden.

Was nun die übrigen Methoden, schwefelsaures Chinin darzustellen, betrifft, weichen diese mehr oder weniger von der angegebenen ab, man soll nämlich die zerkleinerte Rinde mit salzsäurehältigem Wasser mehrmals auskochen, das Decoct concentriren, nun Ueberschufs an Kalkhydrat zusetzen, und Alles dem Erkalten überlassen, dann die Lauge entfernen, den Rückstand mit kaltem Wasser auswaschen, mit heifsem Alkohol mehrmals behandeln, den Weingeist wieder abdestilliren, und das rückbleibende öhlige Fluidum mit verdünnter Schwefelsäure behandeln, bis das Chinin ausgezogen ist, die so erhaltene Salzsolution, nachdem sie genau neutral gemacht wurde, mit vollkommen gereinigter (S. 505) thierischer Kohle entfärben, dann abdampfen u. s. w.; jedoch enthält die alkoholische Lösung des Alkaloids oft viel rothes Harz, liefert sonach nur schwierig crystallisirbares schwefelsaures Chinin, weifswegen man die Lauge nach Abdestillirung des Alkohols wieder mit überschüssigem Kalk zersetzen, und den neuerdings entstandenen Niederschlag, wie angegeben, behandeln mufs. — Oder man extrahirt die Chinarinde

len, so scheint es doch nicht absolut nothwendig zu seyn, das schwefelsaure Chinin und Cinchonin blendend weifs darzustellen; es genügt vielleicht, selbe nur von dem gröfsten Antheile Färbestoff zu befreyen.

mit Wasser, dem man $\frac{1}{10}$ Theil Schwefelsäure zusetzt, und verfährt im Allgemeinen wie vorher, jedoch ist diese Methode minder zweckmässig, denn nicht nur dafs der gebildete schwefelsaure Kalk die Menge des unlöslichen kalkigen Rückstandes vermehrt und so die Behandlung mit Weingeist sehr erschwert, will man auch bemerkt haben, dafs der Ueberschufs an Schwefelsäure während der Concentration des Decoctes auf mehrere der in selbem vorhandenen organischen Substanzen zersetzend wirkt, demnach es auch nicht ganz entsprechend ist, der alkoholischen Solution gleich Schwefelsäure zuzusetzen, um schwefelsaures Chinin darzustellen; nur einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zur Bindung des etwa aufgelösten Kalkes können zugegeben werden.

Die Chinarinde allein mit Wasser zu extrahiren, ist am wenigsten entsprechend, da durch dieses Solvens nicht alles Alkaloid ausgezogen wird, demnach man auch ganz zweckmässig die von der Bereitung der Chinadecocte und so auch vom wässerigen Chinaextract zurückbleibende Rinde auf hier angegebene Alkaloid benützen kann, nur müssen die kleinern Quantitäten Rinden von den Decocten alsobald an einem mässig warmen Orte gehörig ausgebreitet, getrocknet, und bis eine gröfsere Menge hiervon beisammen ist, benützt werden. Mehr auflösende Wirkung hat der Alkohol, den man durch Destillation von der erhaltenen Tinctur wieder gewinnen und aus dem rückgebliebenen Extracte durch Behandlung mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, dann Zusetzen von Kalk oder Magnesia, oder auch Aetzkalilauge erhalten kann, wodurch, wie oben, das Chinin nebst andern Substanzen wieder gefällt wird, und sonach durch neuerliches Ausziehen mit heifsem Alkohol etc. getrennt werden mufs; jedoch ist diese Extrahirung, ohne einen besondern Vortheil zu erreichen, immer kostspielig.

Bei Darstellung der Alkaloide überhaupt bietet sich die gröfste Schwierigkeit in der Entfernung der extractiven und färbenden Theile dar, die man sonach auf verschiedene Weise zu bezwecken sucht; insbesondere hat man vorgeschlagen, aus den concentrirten Chinaauszügen den Färbestoff durch essigsaure Bleysolution oder salzsaure Zinnsolution (S. 632) zu entfernen, und den in der Auflösung befindlichen Metallgehalt durch Schwefelkalilösung abzuscheiden, nun aus der gehörig geklärten Solution das Alkaloid durch reines Kali oder Ammoniak zu fällen, den Niederschlag dann in heifsem Weingeist, oder Falls er noch

nicht rein seyn sollte, in Salzsäure auflösen, filtriren, neuerliche Ausscheidung durch Alkalien, und endliches Behandeln mit Weingeist u. s. w. zu reinigen und so fort auf Salz zu benützen; jedoch wird sich bei unachtsamer Manipulation eine Verminderung des Eductes ergeben. — Man hat auch die Abscheidung der färbenden und extractiven Theile unmittelbar aus der Chinarinde versucht, und zu diesem Zwecke letztere in gepulvertem Zustande mit schwacher Kalilauge oder verdünntem Ammoniak digerirt, oder mit Kalkwasser ausgekocht, selbe dann ausgewaschen und nun erst auf die gewöhnliche Weise extrahirt; jedoch scheint auch diese Methode keinen besondern Vortheil zu versprechen, daher sie auch fast nie angewendet wird. Die verschiedenen Methoden, Chinin darzustellen, findet man in Hrn. Prof. *Meissners* Chemie (S. 653) 2. Abtheilung S. 237 angeführt.

Um nun das Alkaloid isolirt, oder das reine Chinin darzustellen, löst man eine beliebige Menge des erhaltenen schwefelsauern Chinins in destillirten kochendem Wasser auf, und setzt so lange reines flüssiges Ammoniak oder Aetznatronflüssigkeit zu, als noch ein weissflockiger Niederschlag erfolgt, oder die Lösung schon einen geringen Ueberschuss an Fällungsmittel besitzt; das ausgeschiedene Chinin wird nun mittelst eines Filtrums von der Flüssigkeit getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen, dann getrocknet und aufbewahrt; in diesem Zustande erscheint es als schmutzig weisses Pulver, welches nur schwer aus der alkoholischen Auflösung durch freywilliges Verdunsten in seiden-glänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln crystallisirt, die keinen Geruch, aber einen sehr bittern Chinageschmack besitzen, luftbeständig sind, sich in 200 Theilen kochendem, und noch weniger in kaltem Wasser auflösen, aus welcher alkalisch reagirenden Auflösung es nach dem Abdampfen in Gestalt einer durchscheinenden, leicht schmelzbaren Masse von harzartigem Ansehen erhalten wird, die so wie die Crystalle und das Pulver ein Hydrat des Chinins sind; im Alkohol und Aether ist es leichter, als im Wasser löslich, und da Cinchonin im Alkohol schwer, im Aether sehr wenig löslich ist, so lassen sich beide Alkaloiden von

einander trennen; in der Hitze schmilzt, wie gesagt, das Chinin leicht, verliert etwas Wasser, und es bleibt eine harzähnliche Masse zurück, die im Wasser aufquillt und wieder in das vorige Hydrat übergeht; stärker erhitzt, wird es zum Theil sublimirt, gröfstentheils aber unter Entbindung von Ammoniak zersetzt; mit Säuren liefert es besondere Salze, die meistens crystallisirbar sind, einen sehr bittern Geschmack besitzen, und durch Gallustinctur gefällt werden.

Unter den Chininsalzen werden folgende pharmaceutisch angewendet:

α. Schwefelsaures Chinin (*Sulfas chinini, Chininum seu Chininium sulfuricum*). Unter allen Chininverbindungen wird dieses am häufigsten medicinisch gebraucht und sonach, wie angegeben, aus der Königs-Chinarinde dargestellt, indem man das nach Abdestillirung der alkoholischen Solution (S. 1122) in der Retorte bleibende unreine Chinin unmittelbar mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, dann diese Auflösung reiniget und zur Crystallisation befördert.

Das schwefelsaure Chinin bildet ungefärbte, zarte, seidenartig glänzende, etwas biegsame und meist büschel- oder sternförmig zusammengehäufte Nadeln, die locker zusammenhängend und demnach leicht sind, keinen Geruch, aber einen bittern, ganz der Chinarinde gleichen Geschmack besitzen, an der Luft langsam verwittern, indem sie nach und nach $\frac{2}{3}$ Theile ihres Crystallwassers verlieren; braucht über 700 Theile kaltes und 30 Theile heifses Wasser zur Auflösung, auch vom Weingeist wird es leicht, schwer aber vom Aether aufgenommen; gerieben oder gelinde erhitzt, phosphorescirt es, schmilzt bei stärkerer Hitze zu einer wachsähnlichen Flüfsigkeit, die nach Verlust des Crystallwassers schön roth wird und endlich ohne Rückstand verbrennt. Durch Alkalien und mehrere organische Substanzen, z. B. vegetabilischen Schleim u. dgl. erleidet es eine Zersetzung.

Seit der Verbrauch des schwefelsauern Chinins in der Arzneykunde häufiger geworden, und in grofser Quantität aus Frankreich in Handel gebracht wurde, ermangelten gewinnsüchtige Menschen nicht, diesen Artikel zu verfälschen und so die Käufer zu betrügen; die beigemengten Substanzen sind von verschiedener Natur; so fand man Magnesia, Zucker, Gyps, Kreide, Borsäure, fein crystallisirtes Stearin, Mannit und sogar Zinkoxyd; die beigemengten Substanzen lassen sich nach ihrer Beschaffenheit auf verschiedene Weise ausmitteln: so wird der Zucker und das Mannit von wenig kaltem Wasser leicht aufgenommen, und geben sich dann durch den Geschmack zu erkennen; in starkem Alkohol ist schwefelsaures Chinin leicht, die meisten beigemengten Substanzen schwer oder ganz unlöslich; auf einem Silberlöffel erhitzt, bleibt von reinem schwefelsauern Chinin nur wenig kohliger Rückstand, aber die beigemengten, in der Hitze unveränderlichen Substanzen Gyps, Magnesia, Kreide, Borsäure und Zinkoxyd zurück, die dann bei einiger Kenntnifs derer Eigenschaften insbesondere dargethan werden können; so ist Borsäure im Weingeist leicht löslich und brennt mit grüner Flamme (S. 500), Zinkoxyd und Magnesia ist in verdünnter Schwefelsäure leicht löslich; Kreide liefert Gyps, und war letzterer vorhanden, durch die Auflösung in kochendem Wasser und Reaction mit Kleesäure (S. 1071). Ist Stearin vorhanden, so ist dieses am leichtesten durch die Auflösung des Salzes in schwefelsäurehältigem Wasser zu erkennen, wo besagte Substanz zurückbleibt; etwa beigemengtes Stärkmehl gibt sich durch Jodtinctur zu erkennen.

Das Chinin liefert mit der Schwefelsäure auch ein saures Salz, das demnach erhalten wird, wenn man selbem mehr, als zur Neutralisation nöthig, verdünnte Schwefelsäure zusetzt; nach dem Abdampfen der Lauge erhält man vierseitige durchsichtige Prismen, oder auch asbestartige bitter schmeckende Nadeln, die ungleich löslicher, als die neutrale Verbindung sind, indem selbe nur 11 Theile kaltes Wasser zur Auflösung brauchen, wie auch vom Alkohol leicht aufgenommen werden; an der Luft verwittert das saure Salz leicht, in der Hitze schmilzt es und wird dann zersetzt. — Hieraus ergibt sich, dafs man keinen merklichen Ueberschufs an Säure anzuwenden habe, sondern wenn ein solcher zugesetzt wurde, durch kohlensauern Kalk abgestumpft werde, da verhältnifsmäfsig saures Salz in der Mutterlauge enthalten ist, und, wie bereits schon erwähnt, dieses bei unver-

hältnifsmäfsig erhöhter Temperatur während dem Abdampfen wenigstens partiell zersetzt wird.

β. Salzsaures Chinin (*Murias chinini*, *Chininum muriaticum*) erhält man durch unmittelbare Vereinigung, indem man in mäfsig starke und erwärmte Salzsäure frisch gefälltes Chininhydrat so lange einträgt, als noch welches leicht aufgenommen wird, wornach man die Solution filtrirt und zur Crystallisation befördert; man kann auch durch doppelte Zerlegung des schwefelsauern Chinins und des salzsauern Baryts unter Gegenwart des Wassers dasselbe darstellen; um jedoch ein reines Präparat zu erhalten, wird erfordert, dafs beide im gehörigen Verhältnifs (4 Theile des erstern und 1 Theil des letztern) zusammen gebracht, gehörig unter allmäligem Zusatz von Wasser gerieben, dann die nöthige Reaction auf Baryt vorgenommen werde; ist das schwefelsaure Chinin verwittert, so mufs hierauf Rücksicht genommen werden. Es crystallisirt in weifsen, perlmutterglänzenden, gehäuften Nadeln, die sehr bitter schmecken, ist im Wasser schwer, aber doch leichter als das schwefelsaure Chinin, auch im Weingeist löslich, in der Hitze schmelz- und zersetzbar.

γ. Phosphorsaures Chinin (*Phosphas chinini*, *Chininum phosphoricum*) wurde gleichfalls als Arzneymittel versucht, und durch Eintragen in erwärmte flüfsige Phosphorsäure, so, dafs letztere noch schwach vorwaltet, darauf folgendes Aussetzen dem Crystallisiren, erhalten; eben so das essigsaure Chinin, wozu man die concentrirte Säure mit gleichen Theilen Wasser verdünnt, erwärmt u. s. w.; beide crystallisiren in weifsen, glänzenden, durchscheinenden Nadeln, sind in kaltem Wasser wenig, mehr in heifsem löslich, lassen sich aber in der Hitze durch das besondere Verhalten der Säuren wieder leicht unterscheiden.

4. Cinchonin (*Cinchonina*, *Cinchonium*). Das Cinchonin ist, wie 2. B. S. 566 angeführt, in den grauen und braunen Chinasorten vorzugsweise, dann mit Chinin in den rothen und gelben, und nur unbe-

deutend in der Königsrinde zu finden. Aus den ersten zwey Arten kann es ganz so, wie das Chinin dargestellt werden, indem man das aus der alkoholischen Solution sich abscheidende unreine Cinchonin mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, das so erhaltene Salz durch gestörte Crystallisation, Waschen mit wenig kaltem Wasser, Auflösen im heifsen Wasser u. s. w. reiniget, und dann aus dieser Solution durch flüfsiges Kali oder Ammoniak das Cinchonin ausscheidet, das man durch nochmaliges Auflösen in heifsem Alkohol, Abkühlen und darauf folgendes Verdunsten rein darstellt.

Unterwirft man rothe oder gelbe Chinarinden einer gleichen Behandlung, so sondert sich nach Abdestillirung des Alkohols (S. 1122) sowohl Chinin als Cinchonin heraus, die auf mehrfache Weise getrennt werden können, und zwar indem man das Gemenge beider Alkaloide mit heifsem Alkohol behandelt, und die Solution dem Erkalten überläfst, wo zuerst das Cinchonin crystallisirt, das Chinin noch aufgelöst bleibt, oder man verwandelt beide in schwefelsaure Salze, und bringt sie zum Crystallisiren, wo schwefelsaures Chinin zuerst anschiefst, das Cinchonin-Salz aber mit noch etwas vom erstern Salze gemengt in der Auflösung bleibt, deren vollständige Trennung sonach dadurch erfolgt, dafs man die mit etwas Säure versetzte nöthigenfalls filtrirte Solution mit Kali oder Ammoniak zersetzt; der gehörig mit kaltem Wasser ausgewaschene oder getrocknete Niederschlag wird mit dem 10fachen Gewichte Aether digerirt, welcher das Chinin auflöset, das Cinchonin aber zurückläfst; dieses wird nun im Alkohol aufgelöst und zur Crystallisation gebracht, welches Verfahren wechselseitig einigemal vorgenommen werden mufs, um eine vollständige Trennung beider alkaloidischer Substanzen zu bewirken.

Das Cinchonin crystallisirt in kleinen geschobenen glänzenden Prismen oder weifsen durchscheinenden Blättchen, die geruchlos sind, einen Anfangs nur schwa-

chen, später stark bittern Geschmack besitzen, luftbeständig, in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind, und selbst vom kochenden 2,500 Theile erfordern; kalter wässeriger Alkohol nimmt gleichfalls nur wenig auf, dagegen heifser und wasserfreyer Alkohol es leicht auflöset; die Auflösung schmeckt sehr bitter und bläut geröthetes Lakmuspapier; Aether nimmt nur sehr wenig auf; einer höhern Temperatur ausgesetzt, schmilzt es und läfst sich beim vorsichtigen Erhitzen zum Theil unverändert sublimiren; in stärkerer Hitze wird es aber zerlegt, während Ammoniak entwickelt wird; in Berührung der Luft erhitzt, verbrennt es ohne Rückstand, mit Säuren geht es in Verbindung und liefert besondere Salze, unter welchen vorzüglich das

Schwefelsaure Cinchonin (*Sulfas cinchonini, Cinchonium sulfuricum*) verwendet wird, das durch Neutralisation des Cinchonins mit verdünnter Schwefelsäure ganz so wie das schwefelsaure Chinin dargestellt wird, und wobei gleichfalls jeder Ueberschufs an Säure vermieden werden mufs. Selbes crystallisirt in weifsen, glänzenden, durchscheinenden, kurzen, geschobenen Säulen oder dergleichen Nadeln, wie auch in kleinen Blättern, die geruchlos sind, aber einen sehr bittern Geschmack besitzen, sich in 54 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, noch leichter in heifsem, dann im 6½ Theilen Weingeist von 0,850 specifischem Gew., nicht aber im Aether auflösen; in der Hitze schmilzt es bei einer etwa + 80° Reaum. betragenden Temperatur, und wird später zersetzt, brennt auch unter Luftzutritt erhitzt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Mit Ueberschufs an Schwefelsäure erhält man saures schwefelsaures Cinchonin, das in gröfseren rhombischen Octaedern anschiefst, an der Luft verwittert, nur gleiche Theile Wasser und Weingeist zur Auflösung braucht; durch freye überschüfsige Schwefelsäure erleidet es jedoch leicht eine Zersetzung.

Serturners Chinoidin (*Hufelands* Journal der practischen Heilkunde, Jänner 1829) scheint nichts anderes, als ein mit harzigen Theilen verbundenes oder sonst verlarvtes Chinin und Cinchonin zu seyn, denn schon mehrmals sind Fälle vorgekommen, wo durch die Gegenwart der färbenden Theile, durch eine im Ueberschufs zugesetzte Säure — welche besonders die Entfernung jener Substanzen erschwert, indem selbe gleichsam an die Säure gebunden mit dem Alkaloid sich vereinigen, sonach unter diesen Umständen — uncrystallisirbare und auch in den Eigenschaften abweichende Educte erhalten werden (Magazin für Pharm. 1823 April S. 79); demnach noch zu erwarten steht, ob die in der Cusco-China und der China nova aufgefundenen Alkaloide wirklich wesentlich von dem Cinchonin und Chinin verschieden sind (*Buchners* Repert. 32. B. S. 477 und *Geigers* Magazin 29. B. S. 261).

5. Daturin (*Daturium*) ist nach *Brandes* in den Stechapfelsamen (2. B. S. 524) an Aepfel- (oder nach *Pechier* an eine eigenthümliche) Säure gebunden enthalten, und wird hieraus gewonnen, wenn man diese zerstossen mit heifsem Wasser 2 mal extrahirt, die Fluida concentrirt und mit etwas Bittererde versetzt, um die eigenthümliche (oder Aepfel-) Säure etc. zu binden, dann bei gelinder Wärme zur Trockenheit verdunstet, die rückständige Masse mit Alkohol digerirt, und die Solution verdunstet, das so erhaltene unreine Daturin in verdünnter Essigsäure auflöset, mit Kali wieder präcipitirt, den Niederschlag neuerdings in heifsem Alkohol auflöset, woraus nun das Daturin in ungefärbten 4seitigen Nadeln herauscrystallisirt, oder als weifses Pulver herausfällt; es ist geruch- und geschmacklos, wirkt aber giftig, ist im Wasser fast nicht, sondern nur in heifsem Alkohol löslich, welche Auflösung schwach alkalisch reagirt, und durch Säuren neutralisirt wird.

6. Delphinin (*Delphinium*) ist ein Bestandtheil der Stephanskörner (2. B. S. 524) und theils frey, theils an eine besondere (oder Aepfel-) Säure gebunden vorhanden, woraus es erhalten wird, wenn man die zerstossenen Samen zweymal mit kochendem Wasser, dem etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wurde,

extrahirt, die durch Absetzen und Durchseihen geklärten Fluida mit neuer Bittererde einigemal aufkocht, was man mit neuer Bittererde noch einmal vornehmen kann, die Flüfsigkeit wird beseitiget, der bittererdehältige Rückstand mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann aber mit Alkohol bis zum Sieden erhitzt, und so fort, wie beim Atropin und Chinin beschrieben, operirt. Selbes bildet ein weifses, bei minderer Reinheit auch graues Pulver, das geruchlos ist, aber bitter-scharf schmeckt und giftig wirkt, sich im Wasser wenig, mehr im Alkohol und Aether auflöset, und mit Säuren salzartige Verbindungen liefert.

7. Emetin (*Emetium*) oder Brechstoff genannt, ist in den verschiedenen Arten der Brechwurzel (2. B. S. 300), an Gallussäure gebunden enthalten, jedoch besitzen selbe nicht eine gleiche Menge hiervon, am meisten findet sich in der braunen, dann röthlichten, weniger in der gestreiften, und am wenigsten in der weifsen Sorte vor. Zum medicinischen Gebrauche wird es in unreinem, nämlich extractartigen Zustande (*Extractum ipecacuanhae, Emetina*) verwendet, und nach Angabe der bayerischen Pharmacopöe folgendermassen bereitet: Frisch zerstossenes graues Brechwurzelpulver wird in einem Glasgefäfse mit dem 6fachen Gewichte Alkohol bei einer Wärme von 30° 2 bis 3 Tage lang digerirt, worauf man die Flüfsigkeit ab-, diese Operation mit dem 4fachen Gewichte Weingeist nochmals vornimmt, und nun den Rückstand auspreſst. Die erhaltenen filtrirten Tincturen werden einer Destillation unterworfen, bis 6 Pf. Weingeist übergegangen sind, worauf man den Rückstand unter häufigem Umrühren in einem flachen Porzellängefäfse bei einer + 70° Reaum. nicht übersteigenden Temperatur bis zur Trockenheit abdampft, die ausgetrocknete Masse pulvert, mit 8 Theilen kaltem destillirtem Wasser übergiefst, die Flüfsigkeit abfiltrirt, den Rückstand noch mit etwas kaltem Wasser aussüfst, dann aber die sämmtliche Flüfsigkeit auf die vorbeschriebene Weise wieder

zur Trockenheit bringt, welches trockene Extract alsogleich in wohl verwahrte Gefäfse gebracht wird. Die Vorschrift der *Pharm. ferrarense* und *gallica* weicht in so ferne hiervon ab, dafs der Extraction mit Alkohol die Maceration mit Aether vorangehen soll, welcher die Ausziehung des fetten und riechenden Oehles bezweckt, sonach die nachherige vermehrte Einwirkung des Alkohols begünstiget; noch reiner von harzigen Theilen etc. wird besagtes Extract erhalten, wenn man dasselbe nochmals im Wasser auflöset, filtrirt und neuerdings zur Trockenheit bringt.

Man erhält so hellbräunlichte, durchscheinende, harzig glänzende, zerreibliche Bröckchen, die einen Anfangs süfslichen, dann aber bittern, nicht ekelhaften Geschmack besitzen, aber schon in sehr geringer Quantität emetisch wirken; an der Luft Feuchtigkeit anziehen, im Wasser und Weingeist, nicht aber im Aether löslich sind, welche Auflösung mit Galläpfeltinctur einen häufigen flockigen Niederschlag gibt.

Um nun das reine Emetin darzustellen, wird die wässerige Solution — nach dem Abdampfen und Wiederauflösen der Tinctur erhalten — mit überschüfsiger reiner Bittererde unter häufigem Umschütteln digerirt, oder auch gelinde einige Zeit gekocht, welche die vorhandene Säure neutralisirt und so das Emetin fällt; daher nun die Flüfsigkeit abgegossen, der bittererdehältige Rückstand mit sehr kaltem Wasser *) abgewaschen — um die färbenden Theile zu entfernen — dann getrocknet, und mit der 6- bis 8fachen Quantität Alkohol digerirt wird, welcher das Emetin aufnimmt — und so durch Abdampfen, noch reiner aber durch nochmaliges Auflösen in Salzsäure, Digeriren mit reiner Kohle, Fällen mit überschüfsiger Bittererde und Behandlung derselben mit Alkohol, wie eben angegeben, erhalten wird.

Das reine Emetin bildet ein weifses Pulver, das

*) Das Absüfswasser liefert durch Abdampfen unreines Emetin.

geruchlos ist, einen schwach bittern Geschmack besitzt, aber äufserst ($\frac{1}{15}$ Gran) brechenerregend wirkt, an der Luft nach und nach sich bräunt, in kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem, dann im Alkohol, aber nicht im Aether löslich ist, welche Auflösungen alkalisch reagiren, und sonach durch Säuren neutralisirt werden. In der Hitze schmilzt das Emetin und wird später zersetzt.

8. Morphin, auch Morphium (*Morphium*, *Morphinum*, *Morphina*) genannt, ist ein Hauptbestandtheil des Opiums (2. B. S. 599), der sonach theils für sich, theils in salzartigen Verbindungen medicinische Anwendung findet. Die preufsische Pharmacopöe gibt zur Darstellung dieses alkaloidischen Stoffes folgende Vorschrift: 4 Unzen gepulvertes Opium werden mit einem Gemenge von 32 Unzen destillirtem Wasser und 1 Unze Salzsäure durch 6 Stunden unter häufigem Umschütteln digerirt, darauf die Flüfsigkeit abgegossen und der Rückstand noch 3 mal auf dieselbe Weise behandelt; den erhaltenen Flüfsigkeiten werden 16 Unzen Kochsalz zugesetzt, und die Auflösung desselben durch Schütteln bewirkt; nachdem Alles längere Zeit gestanden hat, wird die Flüfsigkeit vom Bodensatze abgegossen, filtrirt und so lange mit flüfsigem Aetzammoniak versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt; man lasse Alles neuerdings durch 2 Tage stehen, sondere die Flüfsigkeit vom Präcipitate durch Filtriren ab, und wasche letztern auf dem Filtrum befindlich mit kaltem destillirtem Wasser aus, trockne selben und digerire ihn mit 10 Theilen höchst rectificirtem Weingeist so oft, als solcher noch etwas aufnimmt; die noch heifsen Solutionen werden filtrirt und an einen kalten Ort gebracht, damit das Morphin in Crystalle anschiefse; diese wasche man mit kaltem, höchst rectificirtem Weingeiste ab, löse sie mit Hülfe gelinder Wärme in einer hinreichenden, mit 4 Theilen destillirtem Wasser verdünnten Salsäure auf, bringe die Solution neuerdings zum Crystallisiren, welches Salz in

Leinwand eingeschlossen, ausgedrückt — um die anhängende Mutterlauge zu entfernen — dann aber in einer hinreichenden Menge heifsem destillirten Wasser aufgelöst, und hieraus das Morphin neuerdings durch Ammoniak gefällt, das zur neuerlichen Reinigung in einer hinreichenden Menge höchst rectificirten heifsem Weingeist aufgelöst, und durch Erkalten zum Crystallisiren gebracht und nun aufbewahrt wird.

§. 676. Wie unter den Bestandtheilen des Opiums angeführt, enthält solches als vorzüglichen Gemengtheil Morphin an Mekonsäure gebunden, dann eine andere Substanz, Opian genannt; durch die Behandlung mit salzsäurehältigem Wasser werden diese nebst mehreren andern löslichen Stoffen aufgenommen; das zugesetzte Kochsalz hat die besondere Eigenschaft, mehrere derselben, insbesondere auch das Opian zu fällen, demnach die Anfangs dunkelbraune Solution milchicht, dann unter Absetzung eines braunen käseartigen Absatzes weingelb wird, was, Falls es nicht durch diese Quantität Kochsalz erfolgen sollte, durch eine verhältnifsmäfsige Vermehrung desselben bezweckt wird; durch den nun zugesetzten Ammoniak wird das mekonsaure Morphin zersetzt, und sonach das Morphin, jedoch zugleich mit einigen andern eben vorhandenen Stoffen, besonders den färbenden Theilen und den noch aufgelöst gewesenen Opian, dann phosphor- und äpfelsauern Salzen gefällt, von welchen solches wieder gröfstentheils durch Behandlung mit Alkohol, neuerliches Auflösen in Salzsäure, Absonderung der Mutterlauge, welche das noch beigemengt gewesene Opian enthält, und Fällen mit Ammoniak etc. gereiniget wird. — Man hat noch zahlreiche, sehr von einander abweichende Methoden, Morphin darzustellen, die in den pharmaceutischen und chemischen Zeitschriften in Folge ihrer Ausmittlung, zusammengestellt aber in *Fechners* organischen Chemie 1. B. S. 498 und 2. B. S. 670, dann im Supplementband S. 81 und eben so in Prof. *Meifsners* Chemie 5. B. 2. Abth. S. 304 u. s. f. angege-

ben sind, die aber nicht sämmtlich ein reines Educt liefern, denn wie neuere Versuche gezeigt haben, enthält das sonst für rein gehaltene Morphin häufig Opian, um dessen Entfernung und Darstellung eines reinen Morphins sich besonders *Wittstock* verdient gemacht hat.

§. 677. Die *Pharm. gallica* und *ferrarense* führen das Verfahren *Robiquet's* an, nach welchem Opium mit Wasser (dem zweckmässig etwas Salz oder Essigsäure zugesetzt wird) durch mehrmaliges heifses Infundiren und Digeriren extrahirt, die Auszüge concentrirt, dann mit $\frac{1}{3}\frac{1}{2}$ Theil (vom angewendeten Opium) reiner Bittererde $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht, während welchem das in der Auflösung vorhandene mekonsaure Morphin zersetzt und sonach basisch mekonsaure Bittererde gebildet, die sammt dem Morphin, Opian und Färbestoff gefällt werden. Nachdem die Lauge abgegossen, wird der pulverige Absatz mit kaltem Wasser gewaschen, um die extractiven Theile zu entfernen, dann aber getrocknet und mit schwachem Weingeist in einem Kolben bei einer Temperatur von ungefähr + 50 bis 60 Reaum. digerirt, um das Opian und so auch noch Färbestoff aufzunehmen, die alkoholische Solution hierauf abgegossen, der Rückstand mit schwachen kaltem Weingeist ausgewaschen, nun aber mit der 6 bis 8fachen Menge starkem Alkohol, welcher das Morphin aufnimmt, bis zum Sieden erhitzt, daher die Solution abfiltrirt und dem Erkalten überlassen wird, während man den Kolbeninhalt noch 2 — 3mal mit Alkohol extrahiren kann; das Morphin crystallisirt grofsentheils nach dem Erkalten heraus, der kleinere Theil bleibt nebst dem noch vorhandenen Opian aufgelöst, die beide nach dem Verdunsten oder Abdestilliren des Alkohols erhalten, und auf die nachfolgend beschriebene Weise getrennt, auch oben erhaltenes Morphin durch neuerliches Auflösen in heifsem Alkohol und Umcrystallisiren gereiniget werden kann.

Beabsichtiget man zugleich die Darstellung der Mekonsäure, so extrahirt man das Opium, wie oben

angeführt, mit salzsäurehältigem Wasser; concentrirt die Fluida und setzt derselben nun so lange flüfsiges Ammoniak zu, bis dieses ganz schwach vorwaltet; man läfst Alles einige Tage stehen, damit sich das Morphin, jedoch zugleich mit Opian und Färbestoff gemengt abscheide; um gleich Anfangs letztere, besonders die zugleich vorhandene fettige Materie abzuscheiden, kann man nach *Hottot* auch dergestalt verfahren, dafs man dem concentrirten Opiumauszug zuerst so viel, auch etwas mehr Ammoniak zutropft, als eben zur Neutralisation nöthig ist; man läfst Alles einige Zeit stehen, giefst die Lauge ab, und tropft nun weiter Ammoniak, bis selber etwas vorwaltet, zu, wo nach Verlauf von 24 Stunden und nach erfolgter Concentration noch etwas reineres, jedoch opianhältiges Morphin gefällt wird, von dem die Lauge *), wie oben angegeben,

*) Selbe enthält nebst mehreren Nebenbestandtheilen vorzugsweise mekonsaures Ammoniak; um sonach die Mekonsäure (S. 1076) hieraus zu gewinnen, wird selbe concentrirt — um alles Morphin abzuscheiden — dann filtrirt, und nun so lange mit aufgelösten salzsauerm Baryt versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, der mit Weingeist abgewaschen, dann mit einer, dem verbrauchten salzsauern Baryt entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure in mehrtägige Digestion gesetzt, während welchem schwefelsaurer Baryt gebildet, Mekonsäure aber ausgeschieden, die dann vom Wasser aufgenommen wird; da aber auf diese Weise verfahren, nicht immer aller mekonsaurer Baryt vollständig zersetzt, sonach die Flüfsigkeit schwefelsäurehältig seyn wird, so kann man die Zerlegung durch eine bis nahe 80° Reaum. gesteigerte, eine Viertelstunde lang anhaltende Wärme begünstigen, oder den mekonsauern Baryt mit der nothwendigen Menge sauern schwefelsauerm Kali unter Anfeuchten mit Wasser einige Zeit in einem Glasmörser reiben, die so ausgeschiedene Mekonsäure mit Alkohol ausziehen, die Auflösung dann behutsam abdampfen, wornach die Säure aber immer gefärbt zurückbleibt, wefswegen man sie durch Auflösen, Digeriren mit reiner thierischer Kohle (S. 505), Abdampfen u. s. w reinigen mufs; auch kann man den im Alkohol unlöslichen

durch Filtriren getrennt, dieses mit kaltem Wasser, oder noch besser mit schwachem Weingeist abgewaschen wird, welch letzterer, wie gesagt, vom Morphin wenig, dagegen die übrigen Beimengungen und so auch das Opian mit aufnimmt; die gänzliche Trennung beider Alkaloide erfolgt entweder durch wiederholtes Auflösen in heifsem Alkohol, wo sich nach dem Erkalten, wie gleichfalls schon gesagt, der gröfste Theil Morphin abscheidet, das Opian aber aufgelöst bleibt, oder man digerirt das aus der ersten alkoholischen Solution sich abscheidende Pulver wiederholt mit wasser- (und alkohol-) freyem Aether, der das Opian vollständig, das Morphin kaum aufnimmt; dieses neuerlich in heifsem Alkohol aufgelöset, ist vollkommen rein. Nach *Wittstock* und der preufsischen Pharmacopöe geschieht, wie angeführt, die Trennung beider Stoffe dadurch, dafs man das Alkaloid in ein salzsaures Salz umwandelt und zum Crystallisiren bringt; das salzsaure Morphin crystallisirt leicht, nicht aber das salzsaure Opian, das sonach in der Mutterlauge bleibt, weswegen auch die Crystalle durch Ausdrücken von selber befreyt werden müssen. Das salzsaure Morphin läfst sich nun durch

---

Rückstand, der bei der *Robiquet*'schen Bereitungsart des Morphins erhalten wird, in sehr verdünnter Schwefelsäure auflösen, die Auflösung mit salzsauerm Baryt zersetzen, wo mekonsaurer aber (auch schwefels.) Baryt gefällt wird, welchen man gehörig auswaschen, mit Berücksichtigung der angewendeten Bittererde und der Menge des entstandenen Niederschlages mitverdünnter Schwefelsäure, wie angegeben, zersetzen mufs, wornach aus der Flüfsigkeit durch Abdampfen und Crystallisiren die Mekonsäure crystallisirt, welche durch Neutralisiren mit Kalkhydrat, wo bei vorhandener Schwefelsäure Gyps gefällt wird, Filtriren der Auflösung und Zersetzung mit aufgelöster Kleesäure, oder auch dadurch gereiniget wird, dafs man die mit Kalk neutralisirte Flüfsigkeit zur Trockenheit abdampft, mit sauerm schwefelsauerm Kali vermengt, in einem Kolben einer vorsichtig geleiteten Sublimation unterwirft.

Zersetzung mit Ammoniak auf reines Alkaloid, oder durch Zersetzung mit aufgelösten Silbersalzen mit einer entsprechenden Säure auf andere Morphinsalze unmittelbar benützen. — Uebrigens kann man auch den Rückstand von der Opiumtinctur auf Morphin und Opian verwenden, und so auch, besonders Morphin aus dem in unsern Gärten wachsenden Mohn gewinnen.

Das Morphin crystallisist aus der heifsen alkoholischen Auflösung in kleinen farbenlosen glänzenden Nadeln, wie es aber durch Ammoniak aus einer Salzauflösung gefällt wurde, in weifsen käseartigen Flocken, die sich zuweilen crystallinisch vereinigen; es ist geruchlos, besitzt aber einen sehr bittern Geschmack, ist luftbeständig, in kaltem Wasser nicht, in heifsem wenig auflöslich, das nach dem Erkalten wieder herausfällt; von kaltem Alkohol braucht es 40, von heifsem aber 30 Theile, von Weingeist um vieles mehr; die Auflösung reagirt alkalisch, im Aether ist es kaum löslich. Erhitzt schmilzt das Morphin und bildet eine gelbe, dem geschmolzenen Schwefel nicht unähnliche Flüfsigkeit, die beim Erkalten crystallinisch wird; stärker erhitzt, läfst es sich in verschlossenen Gefäfsen unter geringem kohligem Rückstand verflüchtigen, in offenen Gefäfsen erhitzt, entzündet es sich und brennt mit rother, rufsender Flamme und Verbreitung eines harzig riechenden Dampfes; die concentr. Salpetersäure färbt es erst roth, dann gelb, und verwandelt es endlich in Kleesäure; von den Alkalien wird es aufgenommen, demnach selbe bei der Fällung nicht im Uebermafs zugesetzt werden dürfen; mit Säuren geht es in Verbindung und liefert Salze, die durch neutrale Eisenoxydsalze blau gefärbt werden.

Unter den Morphinsalzen findet vorzugsweise das schwefel-, salz- und essigsaure Morphin Anwendung.

Ersteres (*Sulfas morphini seu morphinae*) wird erhalten, indem man in verdünnte Schwefelsäure so lange zerriebenes Morphium unter häufigem Umschütteln einträgt, als erstere nur noch schwach vorwaltet,

worauf man die Lauge bei sehr gelinder Wärme abdampft, und an einem kühlen Orte dem Crystallisiren überläfst.

Selbes crystallisirt in büschelförmig zusammengehäuften prismatischen Nadeln, die geruchlos sind, einen sehr bittern Geschmack besitzen, luftbeständig, im Wasser leicht löslich und in der Hitze zersetzbar sind.

Das salzsaure Morphin (*Murias morphinae*), gleichfalls durch Auflösen des Morphins in verdünnter, etwas erwärmter Salzsäure und darauffolgendes Abdampfen bei gelinder Wärme erhalten, bildet gleichfalls büschelförmig vereinigte ungefärbte Nadeln, die einen sehr bittern Geschmack besitzen, luftbeständig, aber viel schwerer als das vorige Salz auflöslich sind, und durch Schwefelsäure zersetzt werden.

Essigsaures Morphin (*Acetas morphinae*, *Morphium aceticum*, *Morphina acetica*). Selbes wird erhalten, wenn man concentrirte Essigsäure mit gleichen Theilen destillirtem Wasser verdünnt, erwärmt und so lange Morphin einträgt, als zur Neutralisation nöthig ist, darauf bei gelinder Wärme concentrirt, und entweder nach Vorschrift des preufsischen Dispensatoriums zur Trockenheit (jedoch dann unter Zusetzen von einigen Tropfen concentrirter Essigsäure) abdampft oder zum Crystallisiren bringt; jede starke Erhitzung mufs sorgfältig vermieden werden, da sonst leicht ein Theil Säure entweicht und das Salz dann uncrystallisirbar und minder löslich wird; auch durch unvorsichtige Aufbewahrung erleidet es diese Veränderung.

Dieses bildet zusammengehäufte nadelförmige Crystalle, oder ein weifslichtes Pulver, nur in nicht ganz gereinigtem Zustande ist es bräunlicht-gelb; sonst von sehr bitterm Geschmacke, im Wasser und wässerigem Weingeist sehr leicht löslich, ausgenommen wenn es durch längeres Verweilen an der Luft Essigsäure verloren hat; Aether hat auf selbes gar keine lösende Wirkung; erhitzt verliert es, wie gesagt, zuerst Essig-

säure; durch Alkalien, aber nicht durch schwache Säuren wird es zersetzt.

Das essigsaure Morphin enthält bei unzweckmässiger Bereitungsart essigsaures Opian und ist oftmals nur dieses, dann ist es aber geschmacklos, im Wasser schwer löslich, und färbt die Eisensalze nicht blau.

Das citronensaure Morphin in unreinem Zustande wird als sogenannte schwarze Tropfen (*black drops* engl.) verwendet und hiezu 4 Unzen Opium, 2 Unzen crystallisirte Citronensäure zusammengerieben, und nach und nach 16 Unzen heifses Wasser zugesetzt, wornach man Alles 24 Stunden in Digestion stellt, die braunschwarze Flüfsigkeit dann filtrirt und aufbewahrt; selbe enthält citronensaures Morphin und die andern, im Wasser löslichen Bestandtheile des Opiums.

9. Opian, auch Narcotin, Papaverin oder *Derosne*'sches Salz (*Opianum*, *Narcotinum*, *Narcotina*) genannt, macht, wie bereits angegeben, den 3. wesentlichsten Bestandtheil des Opiums aus, und wird vorzugsweise erhalten, wenn man das unreine Morphin mit Aether behandelt, welcher das Opian auflöst, das Morphin aber zurück läfst, aus welcher Solution nach dem Verdampfen des Aethers das Opian crystallinisch zurück bleibt; auch kann man es erhalten, wenn man die salzsaure Opianauflösung (S. 1138) mit Ammoniak zersetzt, wo das Opian pulverförmig gefällt wird, oder wenn man eine gemeinschaftliche Auflösung des Morphins und Opians mit Ueberschufs an Ammoniak versetzt, durch welches ersteres wieder aufgelöst wird, letzteres aber zurück bleibt. Wie dieser Stoff durch Fällung aus seinen Auflösungen erhalten wird, bildet es ein weifses lockeres Pulver; aus der alkoholischen oder ätherischen Solution crystallisirt es in ungefärbten, glänzenden, zusammengehäuften prismatischen Nadeln, die geschmack- und geruchlos sind, und für sich nicht narkotisch wirken, daher diesem Stoff der Name Narkotin uneigentlich zukömmt; nur in Verbindung mit Essigsäure oder Olivenöhl soll es giftig wirken, in kaltem Wasser ist es

unlöslich und selbst heifses nimmt nur wenig auf, vom kalten Alkohol braucht es 100 Theile, vom heifsen 24 Theile, viel leichter ist es aber im Aether löslich, welche Auflösungen sehr bitter schmecken, aber nicht die Papiere verändern, wohl aber geht es mit Säuren salzartige, obgleich sauer reagirende Verbindungen ein; vom Aether wird dasselbe gleichfalls aufgenommen, nicht aber von den Alkalien; in der Hitze schmilzt es wie Wachs und erstarrt nach dem Erkalten crystallinisch; weiter erhitzt verhält es sich wie das Morphin.

10. Picrotoxin, auch Cocculin, Menispermin (*Picrotoxina*, *Menispermium*) genannt, macht den giftigen Bestandtheil der Kokkelskörner aus, und wird auf ähnliche Weise wie das Emetin etc. oder dergestalt bereitet, dafs man die zerstossenen, von ihrer äufsern Hülle befreyten Körner 2 bis 3 mal mit Wasser auskocht, die Flüfsigkeiten etwas concentrirt, dann aber so lange mit essigsaurer Bleysolution versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, während welchem nämlich die meisten Bestandtheile mit dem Bleyoxyd gefällt werden, die Essigsäure aber mit dem Picrotoxin nebst wenigen extractiven Theilen in der Auflösung bleibt; um das in der letztern noch vorhandene Bley zu entfernen, leitet man durch selbe so lange Schwefelwasserstoffgas, als noch eine Trübung erfolgt, worauf man sie filtrirt und bei gelinder Wärme, und zuletzt unter beständigem Umrühren zur Extractdicke abdampft, die so erhaltene Masse mit dem vierfachen Gewichte heifsem Alkohol von 0,820 extrahirt, die alkoholische Solution des essigsauern Picrotoxins auf die Hälfte verdunstet, dann aber durch kohlensaure Kalisolution zersetzt, den entstandenen Niederschlag mit wenig kaltem Wasser auswäscht, in heifsem Alkohol auflöst, und dann durch Erkalten, Abdampfen etc. isolirt darstellt.

Dieser Stoff crystallisirt in ungefärbten, 4seitigen Säulen, oder minder rein bildet er ein gelblicht-weifses Pulver, das geruchlos ist, aber einen sehr bittern Ge-

schmack besitzt und giftig wirkt; in kaltem Wasser ist er sehr wenig, leichter im Alkohol und Aether löslich; erhitzt schmilzt er nicht, mit Säuren liefert er salzartige Verbindungen; Alkalien nehmen ihn gleichfalls auf.

11. Piperin (*Piperium*) macht einen Bestandtheil des weifsen, schwarzen und langen Pfeffers aus, und kann auf verschiedene Weise aus selbem abgeschieden werden; die gewöhnliche Methode, diesen Stoff darzustellen, besteht in Nachfolgendem: Schwarzer Pfeffer wird gepulvert mit 3 Theilen Weingeist von 0,830 unter öfterm Umschütteln durch 24 Stunden digerirt, darauf die Tinctur abgegossen, und die Operation 2 bis 3 mal, nämlich so oft wiederholt, als die Flüfsigkeit noch bedeutend scharf schmeckt; sämmtliche Solutionen werden nun einer gelinden Destillation unterworfen, damit der Weingeist übergehe, der Rückstand dann in einer Porzellänschale unter Zutropfen von etwas Weingeist noch einige Zeit schwach erhitzt, damit die ätherisch öhligen Theile sich verflüchtigen können, darauf mit kaltem Wasser gewaschen, neuerdings in 8 Theilen heifsem Weingeist aufgelöst, $\frac{1}{8}$ Theil Kalkhydrat unter häufigem Umrühren zugesetzt, nahe bis zum Sieden erhitzt, dann alsogleich filtrirt, der Rückstand kann noch mit einer geringern Menge kochendem Alkohol behandelt werden, aus welch sämmtlichen alkoholischen Flüfsigkeiten nach dem Erkalten und freywilligem Verdunsten das Piperin herauscrystallisirt; die letzten Antheile müssen durch neuerliches Auflösen in heifsem Weingeist, und wenn nöthig, über reiner Kohle filtrirt, dann durch freywilliges Ablagern gereiniget werden.

Man kann den Pfeffer blofs mit Weingeist erschöpfen, und das nach Abdestillirung desselben zurückbleibende harzige Extract mit Wasser (selbst auch mit kaltem schwachem Weingeist) waschen, dann neuerdings in heifsem Alkohol auflösen, woraus sich das Piperin, aber nicht so rein vom Harze, wie bei Anwendung vom Kalk, absetzt. Man kann auch früher den Pfeffer mit kaltem Wasser maceriren, um die extractiven Theile zu entfer-

nen, dann mit Weingeist digeriren, die Solution bis zur Honigsconsistenz abdestilliren, und den Rückstand kalt mit Aether digeriren, welcher vorzugsweise das Harz aufnimmt, das Piperin gröfstentheils zurückläfst, das dann wieder in Weingeist aufgelöst etc. wird, welche Methode aber etwas kostspieliger ist.

Das Piperin crystallisirt in völlig gereinigtem Zustande in ungefärbten, schiefen, glänzenden, kleinen Prismen, gewöhnlich erscheint es aber gelb gefärbt; reines Piperin besitzt nach *Pelletier* keinen Geruch und Geschmack; jedoch ist es noch selten gelungen, diesen Stoff von eben erwähnter Beschaffenheit darzustellen, der Geruch kömmt nämlich vom anhängenden ätherischen Oehle, der Geschmack vom scharfen Harze; an der Luft zeigt es sich beständig, in kaltem Wasser ist es kaum, im Alkohol, besonders heifsem, aber leichter, weniger dagegen im Aether löslich; in der Hitze schmilzt es, und wird später zersetzt; zu den Säuren zeigt es nur sehr schwache Affinität.

12. Salicin (*Salicinum*). Obgleich die Alkalität *) dieser vor Kurzem mit glücklichem Erfolge als Surrogat des Chinins angewendeten Substanz bestritten wird, so glaube ich dennoch selbe hier einreihen zu können, um so mehr, da dieser nun zu den mehr bekannten Stoffen gehört; wie der Name anzeigt, macht das Salicin einen Bestandtheil der Weidenarten aus, und soll auch mit dem in der Rinde der weifsen und der Zitterpappel gefundenen bittern Stoff identisch seyn. Unter den verschiedenen angegebenen Methoden, Salicin darzustellen, führe ich nachfolgende zwey practisch ausgeführte Bereitungsarten an: Getrocknete und gröblich gepulverte Weidenrinde wird mit dem 3fachen Gewichte destillirtem Wasser in einem steingutenen Gefäfse durch eine halbe Stunde ausgekocht, und dieses 2 bis 3 mal wiederholt; sämmtliche Fluida werden durchgeseiht, concentrirt, dann so lange eine Auflö-

*) Siehe *Buchners* Repertorium der Pharmacie 37. B. S. 88 u. 39. B. S. 268, dann *Geigers* Magazin 34. B. S. 41 u. 143.

sung des basisch essigsauern Bleyoxydes (S. 1056) zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt; die hierdurch weingelb gewordene Flüfsigkeit wird nun vom Niederschlage abgegossen, und derselben verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, zuletzt aber Schwefelwasserstoff so lange hineingeleitet, als noch eine Trübung erfolgt, um so alles Bley zu entfernen; dem neuerlich klar abgegossenen Fluidum wird nun reiner kohlensaurer Kalk unter häufigem Umrühren zugegeben, um die freye Säure *) zu neutralisiren, worauf man selbes sammt den Absüfswässern, und wenn nöthig, über reines Kohlenpulver filtrirt, dann bei gelindem Feuer bis zur Extractdicke abdampft, die so erhaltene Masse mit Alkohol behandelt, welche Solution nach Abdestillirung des gröfsten Theiles Alkohol und langsames Verdunsten zum Crystallisiren gebracht wird. — Nach der zweyten Methode bereitet man sich, wie vorbeschrieben, einen Weidenrindenabsud, den man concentrirt und nun so lange unter häufigem Umrühren Kalkhydrat einträgt, bis die Flüfsigkeit nicht weiter mehr ihre Farbe ändert, wornach man dieselbe abfiltrirt, den Rückstand auswäscht, sämmtliche Fluida bis zur Syrupsdicke concentrirt, und mit Alkohol in der Wärme behandelt, welcher vorzugsweise das Salicin aufnimmt, die andern gummigen und sonst noch vorhandenen Stoffe zurückläfst; nach Abdestillirung des Alkohols sondert sich das Salicin, obwohl nicht ganz rein crystallinisch ab, das man durch Einschlagen zwischen Fliefspapier und Ausdrücken der vorhandenen Feuchtigkeit, neuerliches Auflösen in Alkohol etc. rein darstellt. Letzt angeführte Methode ist, wie leicht zu entnehmen, der erstern vorzuziehen, da sie weniger kostspielig ist, und bei gehöriger Aufmerksamkeit ein reines Präparat liefert.

Das so dargestellte Salicin bildet ganz weifse,

*) Um die Entweichung der Essigsäure zu begünstigen, wird auch angerathen, vor dem Abdampfen verhältnifsmässig Ammoniak zuzusetzen.

glänzende, kleine, zusammenhängende Nadeln, hat sonach ziemlich das Ansehen des schwefelsauern Chinins, doch ist es nicht so zart und locker; sonst geruchlos, aber von sehr bitterm Geschmack, der zugleich an jenen balsamischen Beigeschmack der Weidenrinde erinnert; ist luftbeständig, in ungefähr 18 Theilen kaltem, noch mehr aber in heifsem Wasser, dann im Alkohol, nicht aber im Aether löslich; über + 80° R. erhitzt, schmilzt es, nimmt nach dem Erkalten eine crystallinische Textur an, weiter erhitzt, wird es dunkler und dann harzartig, zuletzt wird es zerstört und verbreitet brenzliche, jedoch auch aromatisch riechende Dämpfe. Durch concentrirte Säuren wird es gleichfalls zerstört; sonst wird es von verdünnten Säuren aufgenommen und liefert salzartige Verbindungen.

13. Strychnin (*Strychnium*, *Strychninum*). Dieser Stoff ist, wie bereits angegeben, nebst Brucin und Igasursäure in den Krähenaugen, den Ignatiusbohnen und dem Schlangenholze enthalten; gewöhnlich wird solcher aus den erstere ausgeschieden, und zwar dergestalt, dafs man sich aus selbem ein alkoholisches Extract bereitet, dieses dann mit destillirtem Wasser so lange behandelt, als sich noch etwas auflöset, welcher Flüfsigkeit nun so lange essigsaure Bleysolution zugesetzt wird, als noch ein Niederschlag (der sowohl die Igasursäure *), als fetten und gummigen Stoffe an Bleyoxyd gebunden enthält) erfolgt, von welch letzteren man erstere durch Filtriren und mittelst Schwefelwasserstoffgas vom Bley befreyt, dann aber mit $\frac{1}{48}$ Theil Bittererde kocht, welche sich mit der vorhandenen Essigsäure verbindet, sonach das Strychnin ganz, das Brucin

*) Will man die Igasursäure gleichfalls abscheiden, so unterbleibt die Fällung mit Bleyzuckersolution, und man wendet gleich Bittererde an, wo dann nach Ausziehung des Strychnins und Brucins die basisch igasursaure Bittererde zurückbleibt, jedoch ist die Reinigung der Alkaloide dann schwieriger.

gröfstentheils fällt *), welche der überschüssigen Bittererde beigemengt bleiben. Der Niederschlag wird nun mit kaltem Wasser abgewaschen, zwischen Leinwand ausdrückt und mit kochendem Alkohol 2 bis 3 mal extrahirt, welcher sowohl das Strychnin als Brucin aufnimmt; aber durch langsames Verdunsten dieser filtrirten und mit etwas Wasser versetzten Solution scheidet sich das Strychnin zuerst ab, während das Brucin noch aufgelöst bleibt; um aber solches völlig rein zu erhalten, mufs es neuerdings in Essigsäure aufgelöst, die Auflösung mit Bittererde gekocht, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und wie oben behandelt werden; oder man löset Alles in verdünnter, genau hinreichender Menge Salpetersäure auf, und bringt die Salzsolution zum Crystallisiren, wo zuerst salpetersaures Strychnin anschiefst, während das salpetersaure Brucin gröfstentheils in der Lauge bleibt; das Salz wird sonach — besonders wenn es durch Umcrystallisiren gereiniget wurde — in hinreichender Quantität destillirtem Wasser aufgelöst, und das Strychnin durch Ammoniak gefällt, dann mit sehr schwachem kaltem Wein-

*) Aus dieser, so wie der nach Abscheidung des Strychnins bleibenden alkoholischen, dann der bei Reinigung desselben erhaltenen Flüfsigkeit läfst sich das Brucin gewinnen, und zwar indem man sie gehörig concentrirt, wenn nöthig mittelst Kohlenpulver entfärbt, dann dem freywilligen Verdampfen überläfst; um solches vollkommen zu reinigen, wird die Auflösung mit Kleesäure etwas im Uebermafse versetzt und bei gelinder Wärme unter beständigem Umrühren fast zur Trockenheit abgedampft, die rückbleibende Masse mit ganz kaltem Alkohol macerirt, um die färbenden Theile zu entfernen, sonach ausgepreſst, dann in heifsem Wasser aufgelöst, mit Bittererde gekocht, und diese dann mit Weingeist extrahirt, die Solution abgedampft u. s. w.; aus der salpetersauern Auflösung läfst sich gleichfalls Brucin durch Ammoniak abscheiden, und dann durch neues Auflösen im Alkohol oder auf die angegebene Weise reinigen.

geist gewaschen, in heifsem Alkohol aufgelöst und so zur Crystallisation befördert.

Das Strychnin crystallisirt in weifsen, glänzenden Nadeln oder kleinen Pyramiden, ist geruchlos, besitzt aber einen sehr bittern Geschmack, und wirkt in sehr kleinen Quantitäten giftig; ist luftbeständig, in kaltem und selbst heifsem Wasser schwer, leichter im Alkohol, aber nicht im Aether löslich, welche Auflösungen alkalisch reagiren; ist in der Hitze nicht schmelzbar, sondern wird gleich zersetzt, mit Säuren gibt es Salze, welche durch Galläpfeltinctur gefällt werden. Reines Strychnin wird durch Salpetersäure nach einigen Minuten isabellgelb, ist es aber brucinhältig, roth gefärbt.

Unter den Strychninverbindungen ist das salpetersaure Strychnin (*Nitras strychnini*, *Strychninum nitricum*) nach der preufsischen Pharmacopöe officinell, welches nach besagtem Apothekerbuche dargestellt wird, wenn man 8 Pf. Krähenaugen mit 16 Pf. Kornbranntwein in einer Blase mit aufgesetztem Helme, bis die Hälfte Flüfsigkeit übergegangen ist, kocht, das rückständige Fluidum abgiefst und die Krähenaugen noch 2 bis 3 mal mit einer geringern Menge Branntwein digerirt, dann aber auspreſst; von diesen só erhaltenen Tincturen den Weingeist abdestillirt, dem rückbleibenden Fluidum jene von der ersten Behandlung erhaltene (abgegossene) Flüfsigkeit zusetzt und bis auf 12 Pf. abdampft, welche nun mit essigsaurer Bleysolution gefällt, darauf filtrirt, das Filtrat neuerdings auf die Hälfte eingedunstet, dann mit 2 Unzen gebrannter Bittererde durch 3 Tage lang in Berührung gesetzt wird; die Flüfsigkeit wird darauf abfiltrirt, der Rückstand ausgesüfst, getrocknet, dann 2 bis 3 mal mit dem 6fachen Gewichte höchst rectificirtem Weingeist extrahirt, die erhaltenen Tincturen einer Destillation unterworfen, so, dafs nur noch einige Unzen Fluidum zurückbleiben; das nach dem Erkalten derselben sich herauscrystallisirende Strychnin wird mit schwachem Weingeist (zur Absonderung des Bru-

cins) gewaschen, dann mit einer hinreichenden Menge verdünnter Salpetersäure neutralisirt, die Auflösung filtrirt, und bei sehr gelinder Wärme zum Crystallisiren *) gebracht.

Das salpetersaure Strychnin crystallisirt in weifsen perlmutterglänzenden, büschelförmig zusammengehäuften Nadeln, ist geruchlos, aber von äufserst bitterm Geschmack, und wirkt noch giftiger als das reine Alkaloid, ist im Wasser, besonders heifsem, weniger im Weingeist, gar nicht aber im Aether löslich; über + 80° R. erhitzt, verpufft es und wird zerstört, durch gelinde Erhitzung wird es gelb, ist es aber brucinhältig, roth.

14. Veratrin (*Veratrium*). Dieser Stoff kömmt in Verbindung mit Gallussäure in der weifsen Nieswurzel, in den Sabadillsamen und in der Zeitlosenzwiebel vor; gewöhnlich wird er aus den Sabadillsamen, und zwar indem man selbe mit Wasser extrahirt und dann ganz so, wie beim Strychnin angegeben, verfährt, nämlich mit Bleyzuckersolution fällt u. s. w. erhalten, oder man bereitet sich ein alkoholisches Extract, behandelt dieses mit Wasser, zersetzt die filtrirte Flüssigkeit mit kohlensauerm Kali, wo unreines Veratrin gefällt wird, das mit kaltem Wasser gewaschen, in heifsem Alkohol aufgelöst, und wieder durch Wasser präcipitirt wird.

Es bildet, in diesem Zustande erhalten, ein weifses Pulver, ist luftbeständig, geruchlos, aber von äufserst scharfem, kratzenden Geschmack, wirkt sehr giftig und in den kleinsten Quantitäten emetisch, purgirend, und in die Nase gebracht, erregt es heftiges Niefsen, Kopfweh, Uebelseyn etc.; in kaltem Wasser ist es fast gar nicht, und nur sehr wenig in heifsem, aber leicht im Alkohol löslich; in der Hitze schmilzt es, und wird später zerstört; mit Säuren verbindet es sich. Nur die *Pharm. gallica* führt das Veratrin auf.

*) Der zuletzt anschiefsende Antheil ist das Brucinsalz.

B. Zweifelhafte oder noch nicht näher untersuchte und minder pharmaceutisch wichtige positive Stoffe.

1. Aesculin (2. B. S. 392).

2. Aconitin (2. B. S. 411).

3. Alonin soll einen Bestandtheil der Aloe ausmachen, und vom Aloebitter (2. B. S. 538) ganz verschieden seyn.

4. Amantin nach *Letellier* der giftige Stoff mehrerer Pilze.

5. Amygdalin, von *Robiquet* und *Boutron-Charlard* in den bittern Mandeln entdeckt, (*Buchners* Repertorium 37. Band S. 234. Man vergleiche damit einen Aufsatz im 38. B. S. 101).

6. Asparagin, auch Althäin genannt, ist in den Spargelsprossen, in der Eibisch-, der Süfsholz und Schwarzwurzel, wie auch in den Kartoffeln gefunden worden; selbes wird erhalten, wenn man die getrocknete, von der Oberhaut befreyte Eibischwurzel mit dem 4fachen Gewichte lauwarmen Wasser extrahirt, dieses noch 2 bis 3 mal wiederholt, die Flüfsigkeit concentrirt, durch Aufkochen klärt, durchseiht, und weiter bei gelinder Wärme bis auf ein kleines Volumen abdampft, die abgesetzten Crystalle können durch neuerliches Auflösen etc. gereiniget werden, wornach man ungefärbte, octaedrische, geruchlose, eigenthümlich schmeckende, im Wasser, nicht aber im Alkohol lösliche, in der Hitze zersetzbare Crystalle erhält (das Nähere ist im Magazin für Pharmacie 35. B. S. 39 dann 45 zu entnehmen.

7. Berberidin oder Berberin, in der Berberitzenwurzel (2. B. S. 122) aufgefunden (siehe *Buchners* Repertorium 38. B. S. 357).

8. Bryonin, womit die bittere Substanz der Zaunrübenwurzel 2. B. S. 271 bezeichnet wird.

9. Buxine, angeblich in allen Theilen des *Buxus sempervirens* enthalten.

10. Carotin nach *Wackenroder* in dem Safte der Möhren (2. B. S. 286) enthalten (*Geigers* Magazin für Pharmacie 33. B. S. 144).

11. Cainanium oder Chiococcin soll nach *Brandes* in der Caincawurzel enthalten und dem Emetin ähnlich seyn, (man vergleiche *Geigers* Magazin 33. B. S. 43, woraus hervorgeht, dafs dieses mit dem Caincabitter gleich komme.

12. Chelidonin ist in Verbindung eines narcotischen Stoffes im grofsen Schöllkraute (2. B. S. 430) enthalten, und wird

daraus geschieden, wenn man den Saft oder Auszug mit Ammoniak versetzt, wo ein flockiger Niederschlag erfolgt, der sich im Alkohol auflöset und nach dem Verdampfen kleine Körner liefert, die einen bittern Geschmack besitzen und nicht giftig wirken, wogegen der Dampf, welcher sich während des Abdampfens verbreitet, Kopfschmerzen und Ueblichkeiten verursacht.

13. Caryophillin soll einen Bestandtheil jener Gewürznelken ausmachen, die von den Molukken kommen, aber nicht in jenen vorhanden seyn, die auf Isle de Bourbon wachsen; durch Behandlung mit Alkohol und freywilliges Verdunsten der Auflösung setzen sich nach *Bonastre* kleine, glänzende, geschmack- und geruchlose Crystalle ab.

14. Capsicin. Nach *Braconnot* ist ein crystallisirbarer scharfer Stoff in dem sogenannten spanischen Pfeffer (2. Band S. 516) enthalten, der aber nicht mit *Bucholz's* Weichharz von gleicher Bezeichnung identisch ist.

15. Coffein oder Caffein (*Caffeum*). Der Caffee ist bereits von mehreren Chemikern, als *Runge*, *Pelletier*, *Caventou*, *Robiquet*, *Dumas*, *Döbereiner* und neuerlich von Prof. *Pfaff* (2. B. S. 492) auf seine Bestandtheile untersucht worden; nach letzterm wird der in Rede stehende Stoff erhalten, wenn man den rohen, gröblich zerstossenen Caffee mit kochendem Wasser infundirt und damit unter öfterm Umrühren in Digestionswärme durch mehrere Stunden in Berührung läfst, die Flüfsigkeit abgiefst, und den Rückstand noch zweymal auf gleiche Weise behandelt; die filtrirten und zusammengegossenen Flüfsigkeiten werden nun mit Bleyessig so lange versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, in das von selbem abgegossene Fluidum wird hierauf Schwefelwasserstoff geleitet, um das in selbem vorhandene Bley zu entfernen, von welchem sie neuerdings abgesondert, concentrirt, und um die freye Säure abzustumpfen, kohlensaures Kali zugetropft, darauf mit reiner thierischer Kohle aufgekocht, abermal filtrirt, weiter abgedampft und zur Crystallisation befördert wird, welche Crystalle, und so auch der uncrystallisirbare, bis zur Syrupsdicke concentrirte Rückstand durch neuerliches Auflösen in sehr starkem Weingeist und freywilliges Verdunsten der filtrirten Flüfsigkeit gereiniget wird. 4 Pf. Caffee liefern ungefähr 1 Drachme besagten Stoffes.

Selber crystallisirt in weifsen, feinen, langen, seidenglänzenden, biegsamen Nadeln, die gewöhnlich zusammengehäuft sind; ist geruchlos, hat einen eigenthümlichen bittern Geschmack,

ist lufthaltig, in ungefähr 50 Theilen kaltem, und in weniger heifsem Wasser, wie auch im Weingeist und Alkohol löslich, in der Hitze wird er zum Theil verflüchtiget, zum Theil sublimirt, von Salpeter- und Essigsäure, so wie von Kalilösungen scheint er unverändert aufgenommen zu werden.

16. Columbin. In der Colombawurzel haben *Wittstock*, und neuerlich Prof. *Buchner* einen eigenthümlichen bittern, crystallisirbaren Stoff gefunden, der durch einfaches Ausziehen mit starkem Weingeist oder gewöhnlichen Schwefeläther, selbst auch concentrirte Essigsäure und freywilliges Verdunsten erhalten werden kann, und sich durch einen äufserst bittern Geschmack, Löslichkeit im Wasser, Weingeist, Aether und Essigsäure, wie auch in Alkalien auszeichnet (*Buchners* Reportorium 37. Band S. 418).

17. Coniin oder Conicin. *Peschier*, *Giseke* und *Brandes* haben sich mit der Darstellung des narkotisch giftigen Stoffes des gefleckten Schierlings beschäftiget, welchen dem Prof. *Geiger* (siehe dessen und *Liebigs* Magazin für Pharmacie 35. B. S. 72 und 252, dann 36. B. S. 159) und zwar in Gestalt einer öhlartig flüchtigen Substanz abzuscheiden gelungen ist, indem man das zerstossene Kraut, besser aber den zerkleinerten Samen mit Kalk und Pottasche, oder statt dessen Kalihydrat (das die Säure, womit das Coniin gebunden ist, entzieht) und Wasser einer Destillation unterwirft, wo ein farbenloses, flüfsiges, und sonach flüchtiges Oehl von 0,890 spec. Gew. übergeht, das einen höchst widerlichen, eigenthümlich flüchtigen und schierlingsartigen Geruch, dann ekelhaft bittern, scharfen, kratzenden und tabaksartigen Geschmack besitzt, unter Vermittlung des Wassers alkalisch reagirt, äufserst narkotisch, giftig wirkt, an der Luft jedoch bald braun wird, sich mit Wasser, besonders während der Destillation, leichter aber mit Alkohol in jedem Verhältnifse, wie auch mit Aether mischen läfst, mit Säuren Verbindungen eingeht, und durch mehrere Stoffe, besonders bei Einwirkung der Luft zersetzt wird, daher es sich auch nicht ohne partieller Zersetzung und Entwicklung von Ammoniak verflüchtigen läfst, vorzüglich da dessen Siedepunct + 150° R. ist; in Berührung des Wassers geht es aber schon bei dessen Siedepunct über; sonst ist es auch entzündlich und erleidet durch Chlor und Jod eine Veränderung.

18. Crotonin, aus dem alkoholischen Extracte des Crotonsamens (2. B. S. 526) durch Behandlung mit Wasser und Mag-

nesia, dann durch Ausziehen derselben mit heifsem Alkohol, von *Brandes* (dessen Archiv 12. B. S. 186 u. s. f.) dargestellt, wo nach dem Erkalten eine weifse crystallinische Masse zurückblieb.

19. Cusconin, Blanchinin und Montanin sind Alkaloiden, deren ersteres in der Cusco-China (2. B. S. 377), das 2. in der China blanca, das 3. in der China montana (2. Band S. 382) aufgefunden wurden (siehe *Geigers* Magazin 29. B. S. 261, *Brandes* Archiv 28. B. S. 239 und *Buchners* Repertorium 29. B. S. 445).

20. Cusparin oder Angusturin; damit wird der eigenthümliche Stoff der Angusturarinde (2. B. S. 355) bezeichnet, der aber noch nicht näher untersucht ist.

21. Cynapin soll einen Bestandtheil von *Aethusa cynapium* ausmachen, crystallisirbar, im Wasser und Alkohol löslich seyn.

22. Daphnin, Mezerin. Mit diesen Namen bezeichnet man zwey von einander verschiedene Stoffe, deren einer flüchtig, der andere nicht ist. Bereitet man sich eine Tinctur *) der Seidelbastrinde, zieht den Alkohol ab, so sondert sich das Harz ab, das mit etwas schwefelsäurehältigem Wasser abgewaschen werden kann; vermengt man das Aussüfswasser mit der vom Harze abgegossenen Flüfsigkeit, und destillirt beide unter Zusatz von etwas überschüssiger Bittererde bis zur Trockenheit, so besitzt das Destillat die Schärfe der Rinde, wornach man vermuthet, dafs der eigenthümliche Stoff an Harz oder an eine besondere Säure (2. B. S. 392) gebunden war, und erst durch die Bittererde frey gemacht wurde. Aether und Essigsäure nehmen am leichtesten den scharfen Stoff der Seidelbastrinde auf. Das eigentliche Daphnin wird jedoch erhalten, wenn man das alkoholische Extract mit Wasser behandelt, die Flüfsigkeit dann mit Bleyessig und Hydrothionsäure u. s. w., wie beim Coffein angegeben, behandelt, wo es nach erfolgter Reinigung durch Alkohol und Verdampfen desselben in farbenlosen zusammengehäuften Nadeln crystallisirt, die einen herb bittern Geschmack besitzen, im Wasser wenig, mehr im Alkohol und Aether löslich sind, durch die Hitze zerstört, und durch Alkalien goldgelb gefärbt werden.

23. Digitalin. Den eigenthümlichen bittern, giftig wir-

*) Aus selber setzen sich nach dem freywilligen Verdampfen oft kleine Crystalle ab, die harzartig, jedoch flüchtig, und leicht zersetzbar sind.

kenden Stoff des gefleckten Fingerhutes (2. B. S. 422) hat man auf mehrfache Weise darzustellen versucht; die beste Methode ist bis jetzt, die zerkleinerten Blätter mit destillirtem heifsen — aber keiner beträchtlichen Menge Wasser zu infundiren, was noch zweymal wiederholt werden kann, die Flüfsigkeiten werden zusammengemischt, und mit frisch gefälltem Bleyoxydhydrat in einer Flasche so lange geschüttelt, als noch eine Entfärbung statt findet, worauf man selbe filtrirt, und bei gelinder Wärme fast bis zur Trockenheit abdampft, den Rückstand mit Aether kalt auszieht, und diese Solution dem Verdampfen überläfst, wo eine gelbe crystallinische, oder bei minderer Reinheit bräunlichte Masse zurückbleibt, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht, sonst bitter schmeckt, giftig wirkt, im Wasser, Weingeist und Aether löslich ist.

24. Draconin ist, wie 2. B. S. 575 gesagt, ein Bestandtheil des ächten Drachenblutes, das aber noch näher zu untersuchen ist.

25. Elaterin. Der Saft von *Momordica elaterium* (Springgurke) läfst in der Ruhe eine graue satzmehlartige Masse fallen, welche das unreine Elaterium ist, und in neuern Zeiten als ein drastisches Purgirmittel gebraucht wird. Um daraus das reine Elaterin darzustellen, wird selbes mit starkem Weingeist behandelt, die Auflösung filtrirt, dann bis zur öhligen Consistenz abgedampft und dem Erkalten überlassen, die zurückbleibende Masse mit Wasser ausgewaschen, oder noch besser dem noch heifsen Fluidum warmes Wasser zugesetzt, wo der Extractivstoff augenblicklich aufgelöst bleibt, während das Elaterin präcipitirt wird, und zwar in weifsen kleinen spiefsigen Nadeln von unangenehm bitterm, etwas zusammenziehendem Geschmack und äufserst drastischer Wirkung, da schon $\frac{1}{12}$ Gran Erbrechen und Purgiren erregt; im Wasser ist es nicht, im Alkohol und Aether leicht löslich, in der Hitze schmilzt es und wird dann zersetzt. Nach Dr. *Dunon* wird 1 Gr. in 1 Drachme Alkohol aufgelöst und 4 Tropfen verdünnte Salpetersäure zugesetzt, dann verhältnifsmäfsig verbraucht.

26. Eupatorin. In *Eupatorium cannabinum* soll nach *Riphini* ein eigenthümliches Alkaloid enthalten seyn, das sich durch Ausziehen mit schwefelsäurehältigem Wasser, durch Behandlung des Auszugs mit Kalk und Alkohol u. s. w. wie das Cinchonin darstellen läfst, ein weifses Pulver darstellt, das bitter

schmeckt, im Wasser nicht, im Alkohol und Aether auflöslich ist, und mit Säuren Salze gibt.

27. Filicin. In der Wurzel des männlichen Farrenkrautes (S. 289) vermuthet man einen eigenthümlich wirksamen Stoff, den aber abzuscheiden noch nicht gelang.

28. Hesperidin ist nach *Lebreton* und *Wiedemann* in dem mittlern markigen Theile der unreifen Pomeranzen (2. B. S. 480) enthalten, woraus es durch Weingeist ausgezogen und crystallinisch dargestellt werden kann (siehe *Buchners* Repert. 31. B. S. 261 und 32. B. S. 207).

29. Hyoscyamin. Der narkotische Bestandtheil des Bilsenkrautes ist ohne Zweifel von flüchtiger, im Wasser leicht löslicher Beschaffenheit; wahrscheinlich dafs selber gleich dem Coniin öhlartig ist und auf ähnliche Weise dargestellt werden kann, worauf schon die Versuche von *Bley* (*Trommsdorff's* Journal 20. B. S. 157) hindeuten, denn das wässerige Destillat des Krautes, woraus der Saft ausgepreſst ward, sonderte ein schweres ätherisches Oehl ab, während das Wasser selbst einen starken Bilsenkrautgeruch, einen widerlichen Geschmack hatte, den Kopf einnahm, und das gerötheto Lakmuspapier bläute. Eine narkotisch wirkende, jedoch unreine Substanz erhält man übrigens auch, wenn man das Bilsenkrautextract mit Alkohol behandelt, die Auflösung abdampft, wieder mit Wasser aussieht, filtrirt und neuerdings eindickt, wo eine extractartige, wegen Salzgehalt nicht trocken darzustellende, giftig wirkende Masse von besonderm Geruch und bitterm Geschmack zurückbleibt.

30. Hysopin. Von Dr. *Herberger* in dem gemeinen Hysop (*Buchners* Repert. 33. B. S. 1 u. f. f.) aufgefunden, und zwar indem man das Extract in wenig Wasser auflöset, mit Schwefelsäure ansäuert, noch weiters concentrirt, dann ruhig stehen läſst, wo sich schwefelsaures Hysopin absetzt, das im Wasser aufgelöst, mit Kohle entfärbt, concentrirt, filtrirt und mit Ammoniak zersetzt, der Niederschlag durch Auflösen im Alkohol und langsames Verdunsten gereiniget wird, wo im Weingeist leicht, im Wasser schwer lösliche Blättchen sich absetzen.

31. Jalappin. Die Existenz eines besondern Stoffes in der Jalappenwurzel (2. B. S. 297) ist noch zweifelhaft, und jenes, was man früher als solches annahm, hat sich als eine weiter zusammengesetzte Substanz erwiesen; insbesondere soll nach *Dulk* das dafür angenommene, eine Verbindung des Jalappenharzes mit Essigsäure seyn; wir übergehen sonach die Darstellung die-

ses so beschaffenen Stoffes, und geben sogleich die Art an, wie Prof. *Buchner* und Dr. *Herberger* Jalappin zu bereiten versucht haben (siehe *Buchners* Repertorium 37. B. S. 206 u. s. f.): Reines Jalappenharz wurde in starkem Weingeist aufgelöst, und mit einer Solution des neutralen essigsauern Bleyes, in eben solchen Weingeist bewirkt, vermischt, so lange versetzt, als noch ein brauner, flockiger Präcipitat sich abschied, welcher nach deren Bestimmung eine Verbindung des negativen Bestandtheiles besagten Harzes mit dem Bleyoxyd ist *), während der positive mit der Essigsäure verbunden in der Auflösung sich befindet; um diesen abzuscheiden, wurde die Auflösung mit vielem destillirtem Wasser verdünnt, wo sich später ein blafsgelber, harzig klebriger Stoff abschied, von dem aber durch Ammoniak nicht alle Essigsäure abgeschieden werden konnte, demnach selber im Alkohol aufgelöst, verdünnte Schwefelsäure zugetropft, und bis zur Verjagung aller Essigsäure erwärmt, dann aber mit Bleyoxydhydrat geschüttelt wurde, um möglichst wieder die Schwefelsäure zu binden; die Flüssigkeit wurde darauf bei gelinder Wärme zur Trockenheit abgedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, aus welcher Auflösung sich nach dem Verdunsten eine ungefärbte, durchsichtige, spröde Masse absondert, die sich im Wasser nicht, wohl aber im Alkohol und reinem Aether wie auch verdünnten Säuren auflöset, schmelz-, verbrennbar und sonach als reines Jalappin angesehen wird.

Meylink scheint aus der Jalappenwurzel ein minder reines Jalappin abgeschieden zu haben (*Buchners* Repertorium 3a. B. S. 443).

32. Jamaicin und Surinamin sind problematische Alkaloide der Geoffroyarinde (a. B. S. 390 u. 391).

33. Lapathin, aus der Grindwurzel von *Buchner* und *Herberger* (*Buchners* Rep. 38. B. S. 350 u. s. f.) dargestellt, und zwar indem das alkoholische Extract mit Wasser behandelt, mit Bleyessigsolution gefällt, Schwefelwasserstoff zugeleitet und die Flüssigkeit abgedampft wurde; oder Präcipitiren mit Ammoniak, Neutralisiren des überschüssigen Ammoniaks mit Essigsäure, und Verdampfen dieser Verbindung, neuerliches Auflösen des Rückstandes im Weingeist, Abscheiden des Gerbestoffes durch

*) Sich sonach durch Schwefelwasserstoff in Berührung mit Wasser abscheiden läfst und als eine braune, brüchige, in Alkalien leicht lösliche Masse erscheint.

essigsaures Bleyoxyd, und Entfernen des überschüssigen Bleyes durch Schwefelwasserstoff, endliches Verdampfen bei sehr gelinder Wärme, wo eine gefärbte, bitter schmeckende, im Wasser und Weingeist auflösliche, in der Hitze sich aufblähende und zersetzbare Masse zurückblieb.

34. Nicotin*). Mit der Darstellung des scharfen Stoffes des Tobaks haben sich mehrere Chemiker beschäftiget, besonders finden sich ausführliche Abhandlungen über diesen Gegenstand in *Geigers* Magazin 24. B. S. 138, 25 B. S. 57 u. s. f. von *Posselt* und *Reimann*, dann von *Buchner* in dessen Repert. 32. B. S. 361 u. s. f. Um das Nicotin darzustellen, werden die trockenen Tabaksblätter mit dem zwölften Theile Aetzkali und einer entsprechenden Menge Wasser einer Destillation unterworfen, der Rückstand noch 2 oder mehrmal mit Wasser destillirt, sämmtlich scharf schmeckende Destillate mit Schwefelsäure genau neutralisirt, bis fast zur Trockenheit bei gelinder Wärme abgedampft, und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, von welcher Tinctur der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit wässerigem Kali versetzt und neuerdings einer Destillation unterworfen wird, bis das Destillat anfängt, bedeutend gefärbt zu werden, welches dann so oft mit Aether geschüttelt wird, bis selber keinen scharfen Geschmack mehr annimmt; die ätherischen Solutionen werden nun mit Calciumchlorid in Berührung gesetzt, um die Feuchtigkeit zu entziehen, dann mittelst sehr gelinder Destillation den Aether zum Verdampfen gebracht, wo das minder flüchtige Nicotin im Rückstande bleibt. Nach *Posselt* und *Reimann* kann man auch die Blätter mit schwefelsäurehältigem Wasser auskochen, das Decoct bis zur Extractdicke abdampfen, den Rückstand mit 80 procentigem Alkohol ausziehen, von dieser Solution den Alkohol abdestilliren, den Rückstand mit Kalkhydrat oder Magnesia vermengen und weiter destilliren, das Destillat wie

*) Nicotin ist von *Hermstädt's* Nicotianin (auch Tabakscampfer genannt) sonach verschieden; letzteres wird erhalten, wenn man die Tabaksblätter mit wenig Wasser einer Destillation unterwirft, wo auf dem Destillat sich nach einigen Tagen eine crystallinische, nach Tabak riechende und schmeckende Substanz, die sich im Wasser wenig, mehr im Alkohol auflöset, absondert, welche aber Nicotin beigemengt hat, und von diesem gereiniget, nur einen bitterlich aromatischen, keineswegs aber scharfen Geschmack besitzt.

vorangegeben, mit Aether schütteln und so weiter verfahren; man erhält auf diese Art eine wasserhelle, durchsichtige, öhlartige Flüfsigkeit, die specifisch schwerer als das Wasser ist, unangenehm stechend tabakartig riecht, und einen scharfen, brennenden, lange anhaltenden Geschmack besitzt, auch äufserst giftig wirkt, durch Einwirkung der Luft dunkler wird, während ein anderer Theil sich verflüchtiget; im Wasser, Weingeist, Aether und fetten Oehlen ist es fast in jedem Verhältnifse löslich, in der Hitze läfst es sich, jedoch unter partieller Zersetzung überdestilliren, daher die Rectification nicht ohne Verlust erfolgt; mit Säuren vereiniget es sich und liefert salzartige Verbindungen.

35. Olivil, Olivenin, Olivin. In dem Oehlbaumgummi soll eine dergleichen basische Substanz mit Benzoesäure vorkommen, durch Ausziehen mit Alkohol, Zersetzung mit Bleyzuckerlösung und Fällen mit Alkalien erhalten werden.

36. Pariglin, Parillin soll nach *Palotta* einen Bestandtheil der Sassaparilwurzel (2. B. S. 337) ausmachen, dessen Abscheidung andern Chemikern aber nicht gelang, daher die Existenz eines dergleichen Stoffes noch problematisch ist, was auch mit den von *Folch* angegebenen Smilacin der Fall zu seyn scheint.

Populin siehe Salicin.

37. Rhabarberin, Rhein, Rheumin. Mit der Auffindung eines alkaloidischen oder eigenthümlich wirkenden Stoffes in der Rhabarber haben sich mehrere Chemiker, insbesondere *Henry*, *Hornemann*, *Pfaff*, *Carpenter*, *Vaudin* und *Nani* beschäftiget, aber stets eine mehr oder weniger aus den übrigen Bestandtheilen besagter Wurzel bestehende, zusammengesetzte Substanz erhalten, die sonach nicht die purgirende Wirkung derselben besitzt. Neuerlich haben Prof. *Buchner* und Dr. *Herberger* sich mit diesem Gegenstande beschäftiget, und sonach eine dem bittern Extractivstoff anderer Pflanzen ähnliche Substanz erhalten, die sie Rhabarberin benannt und dargestellt haben, indem sie das alkoholische Extract mit Wasser behandelten, die Auflösung mit Bleyoxydhydrat, das den Färbe- und Gerbestoff, Schleimzucker etc. aufnahm, schüttelten, den Ueberschufs an Metallgehalt durch Schwefelwasserstoff entfernten, dann zur Trockenheit abdampften u. s. f. sonach wie bei Ausscheidung des Lapathins verfuhren, wo dann eine braunröthlichte extractartige Masse erhalten wurde, die einen rein bittern Geschmack besitzt, den Speichel stark gelb

ärbt, sich im Wasser und Weingeist leicht auflöset, dann auch in der Hitze zerstört wird (siehe *Buchners* Repert. 38. B. S. 340 u. s. f.) *Vaudin* digerirt, um das Rhein zu erhalten, die Rhabarber mit Aether, wo eine röthlichte Masse mit untermischten gelben Flocken zurückbleibt, welch letztere nach selbem das eigentliche Rhein ist, und sich nur durch Weingeist von ersterm befreyen läfst.

38. Rhaponticin ist nach *Hornemann* in der Rhapontikwurzel (2. B. S. 327), nicht aber in der ächten Rhabarber enthalten, und läfst sich durch kochenden Alkohol ausziehen, nach dessen Erkalten er sich gröfstentheils in Blättchen ausscheidet.

39. Santonicin, Santonin macht einen Bestandtheil des Wurmsamens aus, woraus es sich durch Aether ausziehen, dann durch neuerliches Auflösen des zur Oehlconsistenz abgedampften Auszuges in salzsäurehältigem Wasser, darauffolgendes Abdampfen reinigen läfst, wornach gelblichte, perlmutterglänzende, zusammengehäufte, geruch- und geschmacklose Blättchen zurückbleiben, die in kaltem Wasser nicht, wohl aber in heifsem, dann in Alkohol und Aether löslich sind, in der Hitze schmelzen, nach dem Erkalten eine gelbe Masse darstellen, und weiter erhitzt zersetzt werden.

40. Saponarin oder reiner Seifenstoff, als Bestandtheil mehrerer Pflanzenstoffe, insbesondere der Seifenkrautwurzel (2. B. S. 332); nach *Osbrone* ist er crystallinisch, schmeckt sehr bitter, der unreine ist hellbraun, fest, und hat einen kratzenden Nachgeschmack, ist im Wasser und Weingeist löslich, wie er auch von Säuren aufgenommen, durch Zinn- und Bleyzuckersolution aber wieder gefällt wird.

41. Sanguinarin. Mit diesem Namen wird ein alkaloidischer Stoff bezeichnet, der in der kanadischen Blutwurzel (2. B. S. 331) nach *Dana* enthalten ist, sich durch Alkohol ausziehen, durch Ammoniak fällen, Behandeln mit kochendem Wasser, Filtriren über Kohlen, und neuerliches Ausziehen des auf dem Filtrum bleibenden Rückstandes reinigen läfst, aus welcher Auflösung er sich als ein weifses glänzendes, an der Luft gelb werdendes, scharf schmeckendes, im kalten Wasser nicht, im Alkohol Aether und Säuren lösliches Pulver sich abscheidet.

42. Senegin. Nach *Peschier* ein alkaloidischer Stoff, welcher in der virginischen Senegawurzel (2. B. S. 314) enthalten, aber noch nicht genau ermittelt ist.

43. Solanin ist nach *Desfosses* in den Beeren des schwar-

sén Nachtschattens, in den Bittersüfsstengeln, in dem Keime und Blättern, dann den unreifen Knollen der Erdäpfel enthalten, welcher Stoff aber von andern Chemikern nicht dargestellt werden konnte, demnach die Existenz desselben noch zweifelhaft ist. *Blitz* hat dagegen aus dem Extracte der Bittersüfsstengeln durch Ausziehen mit Weingeist, Fällen mit Bleyessig und Entfernen des überschüssigen Bleyes, darauffolgendes Abdampfen zur Syrupsconsistenz, neuerliches Behandeln des Rückstandes mit Alkohol und Verdunsten des Weingeistes, und abermaliges Auflösen in Essignaphta, endlich freywilliges Verdampfen der letztern eine crystallinische Masse erhalten, die den bittersüfsen Geschmack besagter Stengeln in ausgezeichnetem Grade besafsen, und defswegen Pikroglycyon benannt werden (*Trommsdorff's* Journal 18. B. S. 197).

44. Thein ist ein im chinesischen Thee (S. 450) vorkommendes Alkaloid, welches man durch Behandlung eines bis zur Trockenheit abgerauchten Aufgufses mit Alkohol, neuerliches Verdunsten bis zur Syrupsdicke und Behandeln mit heifsem Wasser, dann Kochen der Auflösung mit Bittererde; endlich durch Ausziehen des Niederschlages mit Alkohol und Verdunsten desselben, so wie der wässerigen Lösung erhält, zarte, federartig zusammengehäufte Crystalle bildet, die sowohl im Wasser als Weingeist und Säuren löslich sind, und erhitzt eine poröse schwer verbrennbare Kohle hinterlassen.

45. Tiglin heifst die eigenthümlich wirksame Substanz der Granatill- oder Purgirkörner (2. B. S. 526), die aber noch näher zu untersuchen ist.

46. Violin. Die Veilchenblumen (2. B. S. 473) enthalten einen emetischen Stoff, der mit obigem Namen belegt worden ist, aber auch in den übrigen Theilen der Stammpflanze (2. B. S. 95), vorzüglich in deren Wurzel in gröfserer Quantität anzutreffen ist, sonach diese mit Weingeist extrahirt, die Solution bis zur Extractdicke abgedampft, dann mit Wasser, und diese Auflösung mit Bleyoxydhydrat (S. 819) behandelt, neuerlich abgedampft, der nun erhaltene Rückstand mit heifsem Alkohol ausgezohen und dieses Fluidum dem Verdampfen überlassen, liefert ein gelbes, unangenehm bitter und emetisch wirkendes Pulver, das im Wasser und Alkohol, wie auch in schwachen Säuren löslich ist (siehe *Buchners* Repert. 31. B. S. 37 u. s. f.), wo auch S. 49 ein Viola-Emetin zum medicinischen Gebrauche vorgeschlagen wird, das durch Behandlung des alkoholischen

Extractes mit Wasser, Filtriren der Solution, Abdampfen zur Honigsdicke, neuerliches Auflösen im Alkohol und Verdampfen desselben darzustellen ist.

An diesen Stoff reiht sich wohl das noch nicht isolirt dargestellte Arnicin, Asarin, Cytisin, Scillitin, so wie man noch mehrere dergleichen Stoffe in den betreffenden Zeitschriften angegeben findet; die aber noch Bestättigung bedürfen, sonach seiner Zeit in den diesem Werke nachfolgenden Supplementheften bekannt gemacht werden.

III. Indifferente Pflanzenstoffe.

§. 678. Unter indifferenten Pflanzenstoffen werden jene näheren Bestandtheile der Vegetabilien verstanden, die sich weder bestimmt als Säuren, noch als Basen verhalten, jedoch nach Umständen sich bald mit diesem bald mit jenem Stoffe verbinden können; selbe können wieder, je nach ihren vorwaltenden Bestandtheilen, oder je nachdem sie allgemein verbreitet vorkommen oder nur gewissen Pflanzentheilen angehören, in mehrfacher Hinsicht in Unterabtheilungen gebracht werden. Ohne uns an eine dieser systematischen Eintheilungen zu halten, wollen wir diese Stoffe nach der im 2. Bande beobachteten Ordnung als für den Gebrauch am geeignetsten halten, und um Wiederholungen zu vermeiden, gelegentlich auf die im 2. Bande erörterten Artikel zurückweisen.

1. Gummi und Pflanzenschleim. Diese Substanzen kommen im Pflanzenreiche am häufigsten vor, denn nur wenig vegetabilische Producte gibt es, die nicht Gummi oder Schleim enthielten; so findet sich, mit Ausnahme des Holzes, in der Rinde, in der Wurzel, in Stengeln, Blüthen, Samen und Früchten mehr oder weniger davon vor; aus vielen Bäumen und Sträuchern fließt das Gummi von selbst oder nach gemachten Einschnitten, aber nicht immer rein, sondern mit mehr oder weniger Harz, ätherischem Oehl, etc. vermengt, aus, in den besagten Pflanzenstoffen ist aber das Gummi zugleich mit andern Bestandtheilen verei-

nigt. Gummi und Pflanzenschleim sind in gewissen Hinsichten verschieden, sie kommen aber darin überein, dafs beide mit Wasser eine dickflüfsig schleimige Flüfsigkeit geben, die durch Alkohol gefällt oder coagulirt wird; als Hauptkennzeichen des Gummis, dessen *Prototyp* das sogenannte arabische Gummi ist, kann man folgende Merkmale angeben: Es ist eine feste, mehr oder weniger durchscheinende, glasglänzende, farbenlose, oder von fremden Beimischungen gefärbte Masse von muschligem Bruche, die keinen Geruch, aber einen faden, schwach süfslichen Geschmack besitzt, in kaltem und kochendem Wasser auflöslich ist, welche Auflösung bei einem gewissen Grad von Concentration eine klebrige Beschaffenheit besitzt, und dann Mucilago heifst; im Alkohol und Aether ist selbe ganz unlöslich, im Feuer bläht sie sich auf, ohne zu schmelzen, und wird dann zerstört.

Den Pflanzenschleim erhält man durch Ausziehen, Digeriren oder Kochen verschiedener Pflanzenstoffe, als der Schwarzwurzel, des Eibischkrautes, der Malvenblätter, der Bockshorn-, Flöh- und Leinsamen, der Quittenkerne, vieler Moose, Zwiebeln und anderer Substanzen; dieser Schleim stellt nach dem Abdampfen eine feste, spröde, dem Gummi ähnliche, aber nicht klare und durchsichtige Masse dar, welche mit Wasser eine sehr dicke, aber nicht klebrige Lösung liefert, die sich nicht in Fäden ziehen läfst; Alkohol fällt daraus den Schleim in faseriger Form, während die Gummiauflösung durchaus undurchsichtig wird; Kieselfeuchtigkeit, welche in der Gummiauflösung einen flockigen Niederschlag hervor bringt, verändert die Schleimauflösung nicht; schwefelsaures Eisenoxydul, welches die Gummiauflösung gelb fällt, hat auf den Schleim keine Wirkung, eben so Borax, der die Gummilösung in eine feste gelertartige Masse verwandelt.

Die einzelnen Gummiarten und die Schleime, aus verschiedenen Pflanzenstoffen erhalten, weichen in manchen Eigenschaften, besonders in dem Verhalten gegen

andere Körper ab; woher diese Abweichung herrührt, ist nicht entschieden, vielleicht kömmt es von andern fremden Beimischungen, als dem Extractivstoff, Salzen u. s. w. her, vielleicht gibt es auch verschiedene Modificationen dieser nähern Bestandtheile, die wieder in mancherley Verhältnifsen vereinigt sind.

Zum pharmaceutischen Gebrauche wird, wie im 4. Bande unter den betreffenden Artikeln speciell erörtert, Schleim durch Auflösen des arabischen Gummis, dann durch Maceriren, Auskochen oder Schütteln des Wassers mit Pflanzenstoffen gewonnen, jedoch wird während dem Kochen häufig auch das vorhandene Stärkmehl in Pflanzenschleim verwandelt, wie es bei der Eibischwurzel und den mehligen Samen der Fall ist. — Wird Stärkmehl so lang gelinde geröstet, bis es gelbbraun geworden ist, so löst es sich in kaltem Wasser auf, und ist dann dem Gummi ähnlicher geworden, bildet demnach nach dem Verdunsten eine bräunlicht, spröde, durchscheinende Masse.

Dem Gummi ähnlich, aber doch sehr verschieden ist der sogenannte Traganthstoff, auch Bassorin genannt, welcher, wie 2. Band S. 535 gesagt, nebst einem gummigen Antheil im Traganth, aufserdem auch in Kirsch- und Pflaumenbaumgummi, in mehreren Gummiharzen, in den Coloquinthen, und noch in einigen Pflanzentheilen enthalten ist; macerirt man den Traganth so lange mit kaltem Wasser, bis nichts mehr aufgenommen wird, und trocknet den Rückstand ein, so ist dieser das Bassorin; bei andern gummigen Substanzen mufs man zuerst Alkohol einwirken lassen, um das vorhandene Harz aufzulösen, wornach man das Gummi auflöst; von letzterm ist der in Rede stehende Stoff darin verschieden, dafs er in kaltem Wasser blofs aufschwillt; mit 50 Theilen Wasser erweicht, bildet er eine steife, schlüpferige, durchscheinende Gallerte, durch anhaltendes Kochen löst er sich vollkommen auf, und geht dann in gemeines Gummi über. — Das Calendulin (2. B. S. 459) kömmt in

vielen Eigenschaften mit dem Bassorin überein, unterscheidet sich aber darin, dafs es im Alkohol auflöslich ist.

2. Gummiharze. Darunter begreift man Verbindungen, die aus Gummi oder Pflanzenschleim einem oder auch mehreren gemengten Harzen, zuweilen auch ätherischen Oehlen oder andern Beimengungen bestehen, und vorzugsweise aus den Pflanzen der warmen Klimate in Gestalt eines Milchsaftes ausfliefsen, der dann an der Luft austrocknet und so fest wird. Im 2. B. S. 538 bis 551 sind die in pharmaceutischer Hinsicht wichtigsten Gummiharze beschrieben, woraus zu entnehmen, dafs sie sowohl in ihrer äufsern Beschaffenheit, wie nicht minder in ihrer Zusammensetzung verschieden sind, daher nur wenig im Allgemeinen angeführt werden kann; sie sind nämlich nur theilweise im Wasser und Alkohol oder Aether auflöslich; ersteres nimmt vorzugsweise das Gummi oder Schleim, letztere zwey Fluida das Harz auf; mit Wasser angerührt bildet das Gummiharz eine milchige Flüfsigkeit, in welcher Form sie auch als Arzneymittel angewendet werden.

3. Harze. Harz im Allgemeinen heifst man solche Stoffe, die im Wasser gar nicht, leichter im Alkohol, fetten und ätherischen Oehlen löslich, in der Wärme weich werden und in Form einer zähen Masse schmelzen, sich entzünden lassen, endlich die Electricität nicht leiten, durch Reiben aber intensiv negativelectrisch werden. Harze sind vorzüglich im Pflanzenreiche, jedoch auch in thierischen Substanzen zu finden; erstere enthalten selbe in verschiedenen Theilen, als in der Wurzel, Rinde, Holz, Blättern und Samenbehältern; aus mehreren Bäumen und Sträuchern fliefst von selbst oder nach gemachten Einschnitten das Harz, gewöhnlich mit ätherischem Oehle verbunden heraus, welch letzteres sich später theils verflüchtiget, theils durch Einfluss der Atmosphäre verdickt, wornach also Harz allein zurückbleibt, was vorzugsweise mit den

natürlichen Balsamen erfolgt. Die in den verschiedenen Pflanzentheilen vorkommenden Harze können durch die Kunst mittelst Ausziehen mit Weingeist und Abdestillirung desselben, besonders nach früher erfolgter Wasserzusetzung, um das Lösungsmittel zu schwächen, dargestellt werden, auf welche Weise es besonders das künstliche Jalappen- und Quajac-Harz wird, wie solches im 4. Bande näher beschrieben ist. Sonst werden Harze durch Einwirkung der Mineralsäuren auf mehrere organische Stoffe, besonders der ätherischen Oehle gebildet, auf welche Weise der künstliche Balsam zum arzneylichen Zwecke gewonnen wird; auch durch trockene Destillation organischer Körper bilden sich Harze, demnach das hierbei übergehende brenzliche Oehl immer harzartig ist. Nicht selten enthalten die Pflanzenstoffe mehrere Arten Harze zugleich, die man durch Einwirkung verschiedener Lösungsmittel, oder durch dasselbe, jedoch von verschiedener Temperatur trennen kann, so z. B. gibt Anime- und Elemiharz an den kalten Alkohol ein anderes Harz, als an den kochenden Alkohol ab; dasselbe ist bei dem Harze von verschiedenen Pinusarten der Fall. Oft sind den natürlichen Harzarten andere nicht harzige Substanzen beigemengt, die sich nur schwer von selben trennen lassen, da sie mit ihnen gleiche Auflöslichkeit im Alkohol, Unlöslichkeit im Wasser etc. gemein haben.

Nach diesen abweichenden Beschaffenheiten der Harze hat man sie in Abtheilungen gebracht, jedoch hierbei verschiedene Berücksichtigungen zu Grunde gelegt; demnach unterscheidet man natürliche und künstliche Harze, Hart- und Weichharze, im Aether lösliche und unlösliche, im Weingeist leicht und schwer lösliche, gefärbte, scharfe, bittere, geschmacklose, elastische, Schleim-Harze u. a. m., woraus zu entnehmen, daß es schwer ist, allgemeine Eigenschaften derselben anzuführen, wie es sich aus Nachfolgendem ergibt. — Die officinellen natürlichen Harze sind im 2. Bande

S. 552 u. s. f. der pharmaceutischen Waarenkunde beschrieben, demnach nur überhaupt anzuführen ist, dafs die Farbe der Harze verschieden ist, manche sind nämlich farbenlos, andere gelb, auch braun oder schwarz; sie sind mehr oder weniger durchsichtig, glänzend und fest, daher bald weich und schmierig, bald hart und spröde, manche elastisch und zähe, sie sind geruch- und geschmacklos, wenn ihnen nicht ein flüchtiges Oehl, eine Säure, ein bitterer Stoff etc. anhängt, ferner luftbeständig, manche specifisch leichter, andere auch schwerer als das Wasser, in selbem nicht, wohl aber die meisten im Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oehlen, dann im Schwefelalkohol löslich; die alkoholischen Lösungen röthen das Lakmuspapier, und werden durch Wasser getrübt, das Harz niedergeschlagen, welches aber nicht selten in der wässerig geistigen Flüfsigkeit schwebend erhalten wird, und so eine milchige Flüfsigkeit liefert; Säuren bringen darin gleichfalls einen Niederschlag hervor. Die Harze sind weiters schlechte Leiter der Electricität, und werden durch Reiben negativ electrisch; erhitzt erweichen sie sich und schmelzen zu einer zähen, fadenziehenden Flüfsigkeit, durch stärkere Hitze werden sie zersetzt, und liefern bei der trockenen Destillation Gasarten, brenzliches Oehl, sogenannte Brandsäuren, Wasser und Kohle bleiben zurück; nur wenige Harze sind theilweise sublimirbar, in freyer Luft entzunden, brennen sie mit lebhafter stark rossender Flamme. Salpeter- und Schwefelsäure zersetzen die Harze, besonders unter Mitwirkung der Wärme, gänzlich; Salz- und Essigsäure lösen aber mehrere ohne bemerkbare Zersetzungen auf, mit Aetzalkalien und einigen Metalloxyden verbinden sie sich, und bilden damit die sogenannten Harzseifen (S. 630), in welchen das Harz die Stelle der Säure vertritt, indem selbes in bestimmten Verhältnissen mit den Basen sich vereinigt, und sie neutralisirt; mit Schwefel und Phosphor lassen sie sich in ziemlicher Menge zusammenschmelzen.

§. 679. An die Harze reihen sich die Balsame, worunter man insgemein Verbindungen der Harze mit ätherischen Oehlen versteht, demnach sie eine weiche schmierige Beschaffenheit, dann einen eigenthümlichen Geruch und beifsenden Geschmack besitzen; sie werden an der Luft durch Verlust und Eintrocknung der ätherischen Oehle fest, liefern bei der Destillation mit Wasser ätherisches Oehl und das Harz bleibt zurück, jedoch heifst man insbesondere nur solche Substanzen Balsame, die Benzoesäure enthalten, ohne Rücksicht, ob sie flüfsig oder fest sind. Die officinellen Balsame beider Arten sind gleichfalls im 2. B. S. 559 speciell beschrieben.

4. Campher (*Camphora*) ist ein näherer Bestandtheil der Pflanzen, der in manchen Eigenschaften mit den Harzen, in andern aber mit den ätherischen Oehlen übereinkömmt. Der eigentliche Campher findet sich, wie im 2. Band S. 576 beschrieben, in allen Theilen des Campherbaumes und des Campherlorbeers (*Laurus camphora*), in den Wurzeln des Zimmtbaumes, wie auch in den übrigen Species der Fam. *Laurus*, obgleich in geringerer Menge, dann in mehreren ätherischen Oehlen, woraus er sich nach der Zeit absetzt, vor.

Als pharmaceutische Waare wurde dieser Artikel am oben angezeigten Orte beschrieben, demnach hier im Allgemeinen angeführt wird, dafs er eine ungefärbte, mehr oder weniger weifse, sonach nur halb durchsichtige crystallinische Masse darstellt, die wenig hart, sondern zähe und schwer zu pulvern ist, besitzt einen eigenthümlich aromatischen Geruch, und erwärmend stechenden bitterlichen, zuletzt auch kühlenden Geschmack *), ist specifisch leichter als das Wasser = 0,985

*) Der aus den ätherischen Oehlen sich absetzende Campher hat gewöhnlich den Geruch der ätherischen Oehle, woraus er sich abgesetzt hat, ist mehr als obiger im Wasser löslich, und zeigt auch anderes chemisches Verhalten.

in selbem nur wenig (550 Theilen), mehr im Alkohol, Aether und Oehlen wie auch im Schwefelkohlenstoff löslich, sonst flüchtig, verdampft schon an der freyen Luft, läfst sich in verschlossenen Gefäfsen sublimiren, jedoch auch bei genau geleiteter Hitze schmelzen; in Berührung der Luft erhitzt, ist er entzündlich, brennt mit heller stark rufsender Flamme, während welchem Wasser und Kohlensäure entwickelt wird; von der Salpetersäure wird er ohne Erhitzung aufgenommen, und bildet dann eine gelbe öhlartige Flüfsigkeit, das saure Campheröhl, woraus er durch Wasser unverändert sich abscheiden läfst; wird derselbe aber mit Salpetersäure erhitzt, so geht er in Camphersäure über; auch in Salz-, Essig-, und mehreren andern Säuren ist er löslich; durch glühende Röhren geleitet oder mit Thon gemengt und erhitzt, erleidet er eine Zersetzung, indem sich ein brenzliches Campheröhl *), Wasser und Gasarten entwickeln. Durch längere Berührung mit Vitriolöhl wird er gleichfalls zersetzt, und zwar Anfangs braun dann dicklich, und es entwickelt sich schwefligsaures Gas; mit selbem erhitzt, erfolgt eine tumultuarische Zersetzung beider Stoffe.

Der Campher wird zu einer grofsen Anzahl Arzneymittel verwendet, welche gelegentlich im 4. Bande angegeben sind; demnach hier nur die einfachsten Formen bezeichnet werden, und zwar:

a) Pulver; hierzu wird eine beliebige Menge Campher in einen Glasmörser, mit einigen Tropfen starkem Weingeist oder Mandelöhl übergossen, und so zu Pulver zerrieben, und dieses dann in gut verwahrten Glasgefäfsen vorräthig gehalten.

b) Im Weingeist aufgelöst als sogenannter Camphergeist (*Spiritus camphorae seu camphoratus*, *Spir. vini camphoratus*, *Alcohol camphoratum*, *Tinctura camphorae*). Nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe wird derselbe durch Auflösen von 2 Unzen Campher in 1 Pf. Weingeist von 0,850 erhalten, wornach die filtrirte Flüfsigkeit aufbewahrt wird. Die meisten übrigen

*) Welches früher gleichfalls als Arzneymittel gebraucht wurde.

Pharmacopöen lassen 1 Thl Campher in 12 Theilen Alkohol von 0,900 spec. Gew. auflösen, nur die Londoner und russische Pharm. 8, die *Pharm. fennica*, *ferrarense*, *suecica* und *würtembergica* 24, die *Pharm. gallica* 25 Theile Weingeist auf 1 Theil Campher nehmen. Diese Auflösung bildet eine wasserhelle Flüfsigkeit, die einen den Ingredienzien zukommenden Geruch und Geschmack besitzt, und mit Wasser zusammen gebracht, den gröfsten Theil Campher in flockiger Gestalt fallen läfst.

c) Im Aether aufgelöst unter den Namen *Solutio camphorae aetherea*, *Tinctura aetherea camphorata*; *Naphta vitrioli camphorata*, *Spir. sulfurico-aethereus camphoratus*; 1 Theil Campher in 6 Theilen Schwefeläther aufgelöst, wird aufbewahrt.

d) In Salpetersäure aufgelöst als *Oleum camphorae nitricatum*. In Salpetersäure von 37° (also von einem spec. Gew. von 1,340) werden 2 Theile oder so viel nöthig, Campher aufgelöst.

e) In fettem Oehle aufgelöst, als *Oleum camphoratum*, *Solutio camphorae oleosa*. Nach den meisten Dispensatorien wird 1 Theil Campher in 4 Theilen Olivenöhl aufgelöst; die preufsische Pharmacopöe läfst 1 Theil Campher in 8 Theilen Mohnöhl auflösen.

Unter die Abtheilung Campher *) bringen die neuern Chemiker vegetabilische und auch animalische Stoffe, die in ihren Eigenschaften sehr differiren und nur darin übereinkommen, dafs sie sich in der Hitze verflüchtigen lassen; dergleichen Substanzen, Camphoride genannt, sind in der Hasel- (2 Band S. 268), Alantwurzel (2. Band S. 287), den Hollunderblüthen im Tabak, der Küchenschelle (2. Band S. 435), in der Birkenrinde, in der Muscatnufs, den Lorbeern, Cardamonen, Vanille, der Tonkabohne, Zittwer- und Senegawurzel, Storax, im Kork enthalten, die sich

*) Künstlicher Campher entsteht, wenn man in gereinigtes Terpenthinöhl salzsaures Gas leitet; die hierdurch entstehende Verbindung ist nach gehöriger Reinigung, durch Auflösen im Alkohol, Praecipitiren mit Wasser und Sublimiren zwar dem Campher ähnlich, jedoch ein ganz anderer Körper; auf gleiche Weise erhält man auch eine Verbindung der Salzsäure mit Citronenöhl.

theils aus dem wässerigen Destillat*), wie das Asarin, Helenin, Nicotianin (S. 1157 in der Anmerkung) absetzen, theils durch Ausziehen mit Akohol, wie das Laurin, oder durch Erhitzen **), wie das Betulin, und der Bernsteincampher (S. 1021) gewonnen werden, oder sich aus der gesättigten alkoholischen Tinctur, wie das Styracin, das Cerin (aus dem Korke) und das Myristicin (der Muskatnüfse) sich absetzen. Der feste Bestandtheil mehrerer ätherischer Oehle, besonders des Anifs-, Fenchel-, Petersilien-, Pfeffermünz-, Rosen-, Salbey-, Spick-, u. a. Oehle, der sich in der Kälte absondert, während das eigentlich ätherische Oehl noch flüfsig bleibt, wird auch zu den Campherarten gerechnet. Durch Einwirkung der Luft sondern sich aus dem Lavendel-, Majoran-, Melissen-, Muskatblüh- und Nufs-, Nelken-, Pfirsichblätter, Rosmarin-, Sassafras-, Terpenthin-, Thymian-, Wachholder-, Wurmfarren-, Zimmt-, Zitronenblätter-Oehle u. a. später gleichfalls eine campherartige Substanz ab, die aber sämmtlich für sich keine pharmaceutische Anwendung finden, daher derselben nur namentlich Erwähnung geschieht. Zu den Campherarten animalischen Ursprungs gehört vorzüglich der Bibergeil- und Cantharidencampher.

5) Flüchtige oder ätherische Oehle kommen in allen riechenden Pflanzentheilen vor, von denen sie ihren Wohlgeruch erlangen, da selbe aus ihnen fortwährend ausdunsten. Sie finden sich in al-

*) Wahrscheinlich enthält das Destillat anderer scharfer Pflanzenstoffe, wie vom Brennkraut, der Aronswurzel, Ranunkeln etc. ähnliche flüchtige Camphoride.

**) Aus dem Rückstande der Flüfsigkeit, die nach der Rectification des Bittermandelöhles über Kali erhalten wird, sondert sich ebenfalls eine Art Campher ab. Aus der Alkonokrinde erhält man durch umständliche Behandlung (*Brandes* Archiv XII. B, S. 58) auch eine Art Campher, Alkornin genannt.

len Theilen der Pflanzen, jedoch ist es bald in der Wurzel, bald in der Rinde, den Blättern, Blüthen, den Samen, der Oberhaut der Früchte allein enthalten; in manchen Vegetabilien findet es sich in allen Theilen, zuweilen enthält eine und dieselbe Pflanze in verschiedenen Theilen besondere Arten flüchtigen Oehles, wie z. B. bei den Pomeranzen der Fall ist, wo in den Blättern, Blüthen und der Schale der Frucht ein verschiedenartiges Oehl zu finden ist; aufser diesen enthalten auch die Gummiharze, die Balsame und andere Absonderungen organischer Körper flüchtiges Oehl, so wie es sich auch durch zerlegende Destillation der Organismen *) erzeugt.

Die Menge der flüchtigen Oehle, welche die Vegetabilien enthalten, ist nicht nur nach der Verschiedenartigkeit der Pflanzenstoffe ungleich, sondern auch in einer und derselben Art verschieden, und richtet sich vorzüglich nach dem Clima, der Beschaffenheit des Bodens, und den Witterungseinflüfsen; so gibt eine und dieselbe Pflanze, in einer heifsen und trockenen Gegend gewachsen, mehr Oehl als in einem kalten Clima und feuchtkaltem Boden erzogen; in höher gelegenen, der Sonne ausgesetzten Gegenden werden die Pflanzen aromatischer, als in den tiefen, und so auch während einem heifsen Sommer mehr, als einem kühlen. In den meisten Pflanzentheilen befindet sich das ätherische Oehl in eigenen Behältnifsen eingeschlossen, so, dafs es selbst nach dem durch gelinde Wärme bewirkten Austrocknen nicht ganz daraus verdunsten kann; bei einigen bildet es sich nur so lange, als die Pflanzentheile noch vegetiren, während welchem aber das Oehl alsobald verdunstet; diese riechen daher, wenn sie getrocknet wurden, nicht mehr, und aus diesen kann man dann kein ätherisches Oehl ausziehen, was der Fall bei den Tulpen, Lilien, Reseden u. s. w. ist; aus

*) Von dieser Art ätherischer Oehle wird erst später die Rede seyn.

solchen kann man daher nur ätherisches Oehl gewinnen, wenn man sie lebend zwischen Baumwolle, die mit einem geruchlos fetten Oehle getränkt wurde, schichtet, und an einem kühlen Orte stehen läfst, während welchem das sich verflüchtigende Oehl von dem fetten aufgenommen wird; erneuert man die Pflanzentheile mehrmals — wenn sie nämlich zu welken anfangen — bis das fette Oehl vom flüchtigen genug imprägnirt ist, so läfst sich dann durch eine Destillation unter Zusatz von etwas Wasser das letztere vom erstern trennen; allein auf diese Weise werden sie nicht zum pharmaceutischen Gebrauche dargestellt, sondern man unterwirft Pflanzentheile, die flüchtiges Oehl eingeschlossen enthalten, mit einer verhältnifsmässigen Menge Wasser, wie im 4. Bande umständlich beschrieben, einer Destillation, oder noch besser, man leitet aus einer gewöhnlichen Destillirblase, Wasserdämpfe durch die oberhalb des Wasserspiegels in einer Art Sieb befindlichen, gehörig verkleinerten Pflanzentheile, aus welchen sonach das ätherische Oehl verflüchtiget, und in der gehörig gekühlten Vorlage condensirt wird, wornach man es durch mechanische Mittel, die an oben bezeichnetem Orte angegeben sind, von dem zugleich übergegangenen, aber auch ätherisches Oehl enthaltenden Wasser trennt; nur bei einigen Pflanzentheilen befindet sich das Oehl an der Oberfläche derselben in kleinen Bläschen, durch deren Zerreifsung das Oehl ausfliefst; auf diese Weise wird nämlich (2. B. S. 579) das Bergamottenöhl dargestellt.

Die specielle Beschaffenheit der officinellen und sonst gebräuchlichen ätherischen Oehle ist bei jedem einzelnen Artikel in der pharmaceutischen Waaren- und Präparatenkunde, insbesondere die käuflich ätherischen Oehle 2. B. S. 578 u. s. f. angegeben, worauf ich demnach, um Wiederholungen zu vermeiden, rückweisen mufs; im Allgemeinen zeichnen sie sich durch folgende Merkmale aus: Die ätherischen Oehle sind theils far-

benlos *), theils gelblicht, grünlicht, röthlicht, bräunlicht und blau gefärbt; ihre Consistenz ist dünnflüfsig, nur einige davon sind dickflüfsig und beinahe butterartig, wie besonders das Rosenöhl; allein durch Gefrieren werden sie häufig crystallinisch, besonders schnell das Fenchel- und Anisöhl; durch Ruhe bildet sich aus vielen ätherischen Oehlen ein crystallinischer Absatz, der entweder Benzoesäure, oder eine besondere Campherart ist; erstere scheint sich erst wegen statt gefundenem Luftzutritt zu bilden, letztere aber schon vorhanden zu seyn, und sich nur wegen Verflüchtigung des Oehles abzusetzen; die in Rede stehenden Oehle besitzen einen ausgezeichneten eigenthümlich starken Geruch, der sich immer nach Beschaffenheit der Pflanzentheile, woraus sie gewonnen, richtet, und nur verhältnifsmässig stärker ist; eben so ist der Geschmack jedes Oehles characteristisch und demnach mehr oder weniger brennend, erhitzend, und zugleich als Folge der statt findenden Verdampfung kühlend, nebst welchem auch bald ein süfslicher, bitterlicher,

*) Ob dieselben in ihrem reinsten Zustande durchaus farbenlos sind, oder ob dieses von mitgerissenen flüchtigem Färbestoff oder Harze herrührt, oder ob sie endlich wirklich besondere Farben besitzen, ist nicht entschieden, da manche Oehle, nachdem sie von Pflanzen — auf verschiedenen Boden gewachsen — erhalten, eine ganz andere Farbe besitzen; auch ist oft das zuerst übergehende Oehl anders, als das letzte gefärbt, manchmal ändert sich die Farbe erst durch stattgefundene Einwirkung der Atmosphäre. — In der Regel geben getrocknete Pflanzentheile dunkleres Oehl als die Frischen. — Nach dem Vorkommen, der Bereitungsart, ihrer Beschaffenheit und selbst ihren Bestandtheilen hat man sie in verschiedene Abtheilungen gebracht, wie in natürlich und künstlich erzeugte, leichte und schwere, gewürzhafte, milde, süfsliche, scharfe, bittere, giftige oder betäubende, blausäurehältige und freye, camphorhältige, oxygenhältige und freye Oehle, aus Früchten, Rinden, Harzen, aus thierischen Stoffen, durch chemischen Prozefs u. s. w. erzeugt.

oder gewürzhafter, oft auch scharfer Beigeschmack hervortritt, jedoch ist oft der Geschmack milder, als man der Beschaffenheit des Pflanzentheils nach muthmassen sollte, da oft die Schärfe des letztern von einem besondern Harze, und nicht vom Oehle herrührt. Das specifische Gewicht der meisten ätherischen Oehle ist geringer als das Wasser, nur die aus den gewürzhaften Körpern heifser Länder abstammenden sind specifisch schwerer, als das Wasser, jedoch auch einige andere, z. B. die blausäurehältigen, das Senf-, Löffelkraut-, Petersilöhl etc., sind schwerer als dasselbe. In Berührung der Luft dampfen die ätherischen Oehle fortwährend aus, und erleiden wegen zugleich statt findender Absorbtion von Sauerstoffgas und geringer Ausscheidung von Kohlensäure eine Veränderung, indem sie hierdurch, besonders unter gleichzeitiger Einwirkung des Lichtes dunkler, dickflüfsiger, und balsamartiger werden, während welchem auch entweder Benzoe- *) oder Essigsäure gebildet wird. Im Wasser sind die flüchtigen Oehle in geringer Menge löslich, und die Lösung begreift man unter der Benennung destillirte aromatische Wasser; mit Zucker abgerieben, lassen sie sich mit Wasser besser mischen, in Alkohol und Aether lösen sie sich, wenn diese wasserfrey sind, in jedem Verhältnifse auf, und bilden die aromatischen Geister und Essenzen, so wie sie sich auch mit fetten Oehlen mengen lassen; in höherer Temperatur lassen sich die flüchtigen Oehle unverändert überdestilliren; der Siedepunct derselben ist jedoch meistens höher als das Wasser, daher sie nur durch Hülfe der Wasserdämpfe mitgeführt wer-

*) Nach *Bizios* Versuchen soll die sich aus ätherischen Oehlen absetzende Säure zwar in manchen Stücken der Benzoesäure gleichen, in andern aber wieder abweichen. — Um die Veränderung der flüchtigen Oehle durch Luftzutritt zu verhindern, müssen sie nur in kleinen Flaschen, möglichst voll und gut verstopft, aufbewahrt werden.

den, jedoch erhöht sich der Siedepunct des Blaseninhaltes, der aufgelöst extractiven Theile wegen, von selbst über 80° Reaum., den man auch oft durch zugesetztes Kochsalz zu erhöhen sucht (es wird aber nicht immer gleich das erstemal alles Oehl aus den Pflanzentheilen mit überführt, sondern man muſs oft das übergegangene, vom Oehl getrennte Wasser wieder zurückgieſsen, und die Operation von neuem beginnen). Die flüchtigen Oehle lassen sich ferner ohne Hülfe eines Dochtes entzünden, und brennen mit starkrussender Flamme; durch zugesetzte concentrirte Salpetersäure erfolgt, besonders wenn man ihr etwas Schwefelsäure zugegeben hat, eine Entzündung (S. 375) der ätherischen Oehle mit Heftigkeit; eine geringere Menge jener Säure behutsam zugesetzt, verdicket diese Oehle, und sie werden harzartig; auch durch concentrirte Schwefelsäure allein erfolgt eine Zersetzung derselben; nicht minder erleiden sie durch Chlor und Salzsäure eine Veränderung; gegen Jod verhalten sie sich auf dreyfache Weise, einige nehmen selbes ohne Erhitzung zu einer rothbraunen Flüſsigkeit, andere lösen es nur unvollkommen auf, und verharzen sich, noch andere erhitzen sich unter schwacher Verpuffung und Ausscheidung von Joddämpfen, während eine harzige Substanz zurück bleibt; die Alkalien zeigen keine ausgezeichnete Verwandtschaft zu den flüchtigen Oehlen, sie lassen sich damit mengen, und werden dadurch Seifen ähnlich, die aber nicht haltbar sind; dagegen nehmen die flüchtigen Oehle Phosphor, Schwefel, Campher, Harze, und viele nähere Bestandtheile der Organismen, nicht minder mehrere Salze auf, welche Lösungen nach besondern Verordnungen arzneyliche Anwendung finden.

In Bezug auf die Zusammensetzung der ätherischen Oehle ist zu bemerken, daſs ihre entfernten Elemente Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff sind, welch letzterer aber, wie schon S. 517 bemerkt, in einigen nicht zu finden ist; aufserdem enthalten manche Campher, Blausäure, einige auch Schwefel; mehrere

Erscheinungen deuten jedoch darauf hin, dafs selbe, so wie die fetten Oehle, zwey nähere Bestandtheile enthalten, nämlich:

a) Zu Anfange der Operation geht häufig ein dünnflüfsigeres stärker riechendes Oehl über, als später.

b) Scheiden sich in der Frostkälte oft deutlich zwey von einander verschiedene Schichten ab, indem nämlich am Boden eine feste Masse sich absondert, während ein noch flüfsiger Antheil obenauf schwimmt.

c) Verwandelt sich nicht die ganze Menge Oehl durch Einfluls der Luft in die harzige Masse, sondern aus selber läfst sich ätherisches Oehl durch Destillation mit Wasser wieder gewinnen, während Harz zurück bleibt. *Bizio* nennt den festen Antheil Stereusin *), den flüfsigen Hygrusin, welche aber nur schwer von einander zu trennen sind.

6. Fette Oehle sind nähere Bestandtheile der Pflanzen, die sich aber auch in thierischen Stoffen finden; erstere enthalten dieselben meistens in den Samenlappen, oder in dem den Kern umgebenden Fleische; seltener finden sie sich in andern Theilen; als z. B. in der Wurzel, in Blättern etc., ausgenommen die wachsähnlichen Oehle, welche mit Pflanzenweifs verbunden, aus dem ausgepreßten Safte der Pflanzen sich als grünes Satzmehl abscheiden. Die fetten Oehle werden am gewöhnlichsten durch Auspreßen oder durch Auskochen, wie im 4. Band umständlich beschrieben ist, dargestellt. Nach dem verschiedenen Verfahren hierbei unterscheidet man kalt- und warmgepreßte, und dann ausgekochte Oehle, oder, weil diese eine festere Consistenz als erstere haben, heifst man sie Pflanzenbutter; wenn man kalt preßt, so bekömmt man weniger und trübes Oehl, das aber einen milden Geschmack besitzt, durch heifses Pressen mehr und klareres Oehl, welches aber minder mild ist, denn durch die angewandte höhere Temperatur wird das Oehl flüfsiger, das Samenweifs gerinnt, und

*) *Berzelius* nennt diesen Stearopten, den andern Elaeopten, jedoch ist oft der sich absetzende feste Antheil Campher.

der in den Samen vorhandene Schleim trocknet ein, jedoch wird durch die Hitze das Oehl selbst gelinde angebrannt, oder es nimmt aus den Samen Stoffe auf, auf die das kalte Oehl nicht wirkt, daher das heifs gepreſste Oehl viel eher ranzig wird, als das kalt gepreſste. Obgleich die fetten Oehle, aus verschiedenen Pflanzenstoffen gewonnen, sich durch besondere Merkmale characterisiren, so kommen sie im Allgemeinen darin überein, daſs sie theils ungefärbt, theils gelblicht oder grünlicht *), meistens durchsichtig sind; ihre Consistenz ist bei gewöhnlicher Temperatur flüſsig, welche Form mehr oder weniger dicklich erscheint; einige vegetabilische Fettarten, nämlich die Pflanzenbutter haben aber auch unter den gewöhnlichen Umständen eine feste, undurchsichtige Beschaffenheit; bei niederer Temperatur gestehen die meisten, und bilden dann eine feste Masse, die nicht selten crystallinische Textur besitzt; die fetten Oehle sind ferner geruchlos, ausgenommen, wenn sie flüchtige Fettsäuren oder ätherische Oehle beigemengt enthalten; ihr Geschmack ist mild, und nur von beigemengten fremden Stoffen scharf; das specifische Gewicht derselben ist geringer als das des Wassers, daher sie auf selbem schwimmen; in diesem, wie auch in kaltem Alkohol sind sie, mit Ausnahme des Ricinusöhles, nicht, wohl aber in heifsem Aether löslich, mit ätherischen Oehlen lassen sich die Fetten in jedem Verhältnisse mengen; an der Luft ziehen diese Oehle Sauerstoff an, und werden hierdurch, besonders in dünnen Lagen, mit Ausnahme weniger, und vorzugsweise des Olivenöhles, verdickt, nämlich wachsähnlich, was man das Austrocknen nennt; enthalten sie zugleich Schleim und Samenweifs, so gehen diese, besonders

*) *Puissan* hat die Bemerkung gemacht, daſs die fetten Oehle, mit thierischer Kohle digerirt, ihre Farbe verlieren, und eine solche Flüſsigkeit annehmen, daſs, um nun mit selben ein Cerat zu machen, ¼ mehr Wachs als gewöhnlich nothwendig ist.

unter Einfluſs des Lichtes, unter Entwicklung von Kohlen-in Schleimsäure über, wornach die Oehle einen widrigen Geruch, und einen kratzenden Geschmack, wie auch eine saure Reaction annehmen, was man unter dem Ranzigseyn *) begreift; bei einer Temperatur von ungefähr + 240° Reaum. kommen die fetten Oehle ins Sieden, ohne sich zu verflüchtigen, über diesen Grad hinaus, erhitzt werden sie zersetzt; bei der in verschlossenen Gefäſsen unternommenen Destillation erhält man als Product der Zersetzung Fett-, Oehl- und Talgsäure, brenzliches Oehl, Wasser und mehrere Gasarten, während wenig Kohle zurück bleibt; in offenen Gefäſsen stark erhitzt, oder mit Hülfe des Dochtes (oder was dasselbe ist, von Haarröhrchen) aufgesaugt, und dann (S. 105) entzunden, verwandeln sie sich ganz in brennbare Gasarten, die, ohne Rufs abzusetzen, verbrennen, wenn genug Sauerstoff zutreten kann, in welch brennendem Zustande sie als Beleuchtungsmittel dienen.

Die fetten Oehle werden durch starke Mineralsäuren (S. 1109), dann durch Aetzalkalien und mehrere Metalloxyde zersetzt, wodurch, wie S. 1107 erwähnt, neue Verbindungen entstehen; sonst gehen sie auch mit vielen Substanzen in Vereinigung; an verschiedene organische Körper adhäriren sie stark, indem selbe in

*) Ranzige Oehle lassen sich demnach gröſstentheils wieder verbessern, wenn man sie zuerst mit etwas Bittererde und warmen, dann aber wiederholt mit reinem Wasser so lange schüttelt, bis das letzte keinen Geschmack mehr zeigt; um fette Oehle von Schleim zu befreyen, schüttelt man sie mit Wasser und gewaschenem Kieselsand, bis ersteres nichts mehr aufnimmt, und seiht dann das Oehl ab. Auch durch heiſses, besonders kochendes Wasser werden ranzige Fettarten verbessert; im Groſsen wird das Oehl (aber nur zum Brennen) gereinigt, wenn man es mit $\frac{1}{100}$ Vitriolöhl versetzt, Alles gut umgerührt, wo der Schleim verkohlt wird; das Oehl wird nun abgegossen, und oftmals mit Wasser angerührt, etc.

alle Poren eindringen, wie bei Papier, Leinwand, Seide etc. häufig zu bemerken sich Gelegenheit darbietet; Campher, Harze, Wachs, Phosphor, Schwefel, uud viele andere organisch und unorganische Stoffe werden theils unverändert, theils mehr oder weniger verändert von den fetten Oehlen aufgenommen, worauf sich die Bereitung der Phosphorlinimente, des Campferöhles (S. 1169), der Schwefelbalsame, der infundirten und gekocht fetten Oehle, und mehrerer salbenähnlicher Mischungen, die auf ärztliche Verordnung erst zusammengemengt werden, gründet; Oehl mit Gummischleim und Wasser angerührt, gibt die unächte Samenmilch; werden aber öhlhältige Samen mit Wasser angestossen, so erhält man die wahre Samenmilch, in welch beiden Emulsionen das Oehl durch die schleimigen und samenweifsartige Stoffe fein zertheilt, und schwebend gehalten werden; eine Emulsion läfst sich daher nicht lange unverändert aufbewahren, denn in der Ruhe sondert sich später das Oehl gröfstentheils ab, sie wird ranzig, sauer, und gerinnt in der Hitze.

Die fetten Oehle lassen sich, wie *Chevreul* und *Braconnot* zeigten, in zwey andere nähere Bestandtheile zerlegen, nämlich in den schon S. 1106 berührten Oehl- und Talgstoff, die auf verschiedene Weise von einander getrennt werden können; mehrere Oehle, besonders Olivenöhl, setzen in der Frostkälte Talgstoff in fester Form ab, während der Oehlstoff oder die Elaine flüfsig bleibt; setzt dieses nichts mehr festes ab, so ist das Zurückbleibende rein von ersterm; der Talgstoff oder die Stearine läfst sich durch Pressen zwischen Fliefspapier von noch anhängender Elaine reinigen, von welchem letztere durch heifses Wasser wieder getrennt werden kann. Erhitzt man ein fettes Oehl mit Alkohol bis zum Sieden, so nimmt letzterer von ersterm eine gewisse Menge auf; nach dem Erkalten scheidet sich aber die Stearine, mit wenig Elaine verbunden, aus, während letztere mit einem geringen Antheil von ersterm aufgelöst bleibt, die nach Zusetzung von Wasser und Abdestillirung des Alkohols (und zwar zuerst Stearine) abgeschieden werden kann; die völlige Trennung beider Stoffe geschieht durch mehrmaliges Behandeln mit heifsem Alkohol, oder in der Kälte durch Fliefspapier.

Der Oehlstoff ist öhlartig - flüfsig, farben - und geruchlos, schmeckt süfslich, erstarrt erst bei einer Kälte unter — 8° R. ist specifisch leichter als Wasser, in 30 Theilen kochendem Alkohol löslich, und wird durch Aetzalkalien in Oehlsäure und Oehlsüfs umgewandelt.

Der Talgstoff, welcher den Hauptbestandtheil der festen Fettarten, und vorzugsweise des thierischen Talges ausmacht, ist weifs, fest, brüchig, und zeigt bei dem Uebergange aus dem flüfsigen in den festen Zustand eine crystallinisch strahlige Textur; sonst ist er fast geruch - und geschmacklos, und wird als flüfsiges Fett nicht so leicht ranzig; in 8 Theilen kochendem Alkohol ist er löslich, fällt aber nach dem Erkalten beinahe ganz heraus; im Aether ist er noch leichter löslich, in der Hitze schmilzt er, und läfst sich nur wie der Oehlstoff in luftleerem Raume verflüchtigen; durch Aetzalkalien wird er vorzugsweise in Talgsäure verwandelt.

Die käuflichen officinellen fetten Oehle sind im 2. Bande S. 587 u. s. f. beschrieben.

An die festen fetten Oehle schliefst sich das Wachs an, welches gleichsam auf der Gränze zwischen Pflanzen und Thierproducten steht, indem es den Ueberzug mehrerer Früchte und Blätter ausmacht, auch in dem Blüthenstaub und Satzmehle vieler Pflanzen zu finden ist; andererseits wird es von den Bienen aus dem Zuckersafte der Blumen bereitet; dasselbe wurde als pharmaceutische Waare im 2. B. S. 651 u. s. f. abgehandelt, wie auch erwähnt, dafs es in 2 nähere Bestandtheile, nämlich in Cerin und Myricin zerlegt werden kann; die abgesondert erhalten werden, wenn man das Wachs mit kochendem Alkohol, worin sich das Cerin auflöst, behandelt, nach dem Erkalten desselben aber wieder zum Theil ausscheidet, während das Myricin ungelöst zurück bleibt; vielleicht erleidet das Wachs durch die Behandlung mit kochendem Alkohol eine Veränderung, wornach die obigen Substanzen Operationsproducte wären. Uebrigens ist das Cerin weifs, fest, hart, nicht crystallinisch, in 16 Theilen kochendem Alkohol löslich, woraus es sich gröfstentheils nach dem Erkalten abscheidet, im Aether und

Terpenthinöhl gleichfalls löslich, mit Alkalien verseifbar, wobei es in Talgsäure und eine neutrale Substanz, Cerain, übergeht. Das Myricin aber läfst sich crystallinisch darstellen, da es sublimirbar, sonst im Alkohol nur wenig, leichter im Aether und Terpenthinöhl löslich ist, mit Alkalien verseift es sich nicht. Das Wachs selbst ist, wie am angezeigten Orte erwähnt, weifs, fest, knetbar, zähe, in der Kälte spröde, von körnig splittrigem Bruch und spec. Gew. 0,969, besitzt noch immer etwas Geruch, aber keinen Geschmack, ist luftbeständig, im Wasser und Weingeist nicht, wohl in fetten und ätherischen Oehlen löslich, schmilzt bei + 66° R. wie Oehl, stärker erhitzt fängt es zu schäumen an, siedet dann, wird zersetzt, und liefert bei der trockenen Destillation die gewöhnlichen Producte dieser Operation (S. 1178), nebstbei auch eine weiche fettige Masse, die sogenannte Wachsbutter, welche aus Talgsäure und brenzlichem Oehle nebst beigemengten Myricin besteht; wird das Wachs aber, mit Sand oder andern feuerfesten und wärmeleitenden Körpern gemengt, erhitzt, so erhält man nur wenig besagter butterartigen Masse, dagegen mehr von oben benanntem brenzlichem Oehle, das aber auch Talgsäure und Myricin enthält, und unter dem Namen Wachsöhl (*Oleum cerae empyreumaticum*) *) medicinische

*) Nach Vorschrift der Pharm. austr. von 1794 wird dieses Wachsöhl dargestellt, indem man gleiche Theile geschabtes Wachs und lebendigen Kalk vermengt, in eine Glasretorte bringt, und nach angebrachter kühl erhaltener Vorlage bei einem allmälig verstärkten Feuer so lange destillirt, als noch etwas übergeht; das in der Vorlage erhaltene dickliche Oehl wird mit Zusetzung einer gleichen Quantität Kalk nochmals destillirt, und das übergegangene aufbewahrt. — Die meisten übrigen Pharmacopöen lassen statt des Kalkes Sand, nur einige derselben Ziegelmehl nehmen.

Das Wachsöhl ist farbenlos, ziemlich dünnflüfsig, von brandigem Geruch und gleichem, etwas zusammenziehenden Geschmack, durch Einfluss des Lichtes und der Luft wird

Anwendung findet. Die verdünnten Säuren haben in der Kälte keine Wirkung auf das Wachs, die starken Mineralsäuren aber verändern und zerstören es, eben so das flüfsige Chlor mit Hülfe einer höhern Temperatur. Mit Alkalien geht es, obgleich schwerer als die Fettarten in Verbindung und bildet damit Seifen; von einer Wachsseife wird auch im 4. Bande die Rede seyn.

Das Wachs macht einen Bestandtheil mehrerer Pflastor, Salben, Cerate, des gepreſsten Schwammes aus, wie es auch zum Wachspapier, dann verwendet wird, um Korkstöpsel vor Einwirkung der Säuren, wenigstens theilweise zu schützen.

9. Extractivstoff. Wenn man den Saft der Pflanzen auspreſst, und diesen dann eindickt, oder wenn man trockene Pflanzentheile mit Wasser oder wässerigem Weingeist in der Wärme behandelt, und die erhaltenen Decocte oder Aufgüſse gleichfalls so weit abraucht, bis sie eine zähflüſsige oder auch trockene Masse darstellen, so heiſst man diese ein Extract im Allgemeinen; selbes kann jedoch, nach Beschaffenheit der angewandten Pflanzensubstanz, sehr verschiedene Bestandtheile enthalten; in den meisten Fällen enthält es Gummi oder Schleim, Zucker, vegetabilische Säuren, wozu auch der Gerbestoff gehört, Harz, Salze mit mancherley Säuren und Basen, organische Alkaloide, zuweilen auch ätherisches Oehl, Pflanzenweiſs, vegetabilischen Färbestoff, und einen der Pflanze eigenthümlichen Stoff, der ihm gewisse Eigenschaften mittheilt, und weſswegen es eigentlich bereitet wurde. In sämmtlichen Extracten *) nahm man früher einen besondern Stoff an, der gleichsam die Hauptbasis derselben ausmacht, die Auflösung mancher für sich in Wasser und Alkohol nicht löslichen Substanzen bewirkt, und der sich nach Abdampfung des Auflösungsmittels

---

es dunkler und dicklicher, im Wasser ist es nicht, in starkem Weingeist aber ganz löslich.

*) Von den Extracten insbesondere, nämlich in pharmaceutischer Hinsicht, findet sich das Umständliche im 4. Bande.

verdickt, und zuletzt die zähe Masse bildet, die Extract genannt wird, weswegen dieser Stoff Extractivstoff — nach *Scheele* auch Seifenstoff, nach *Boerhave Materia hermaphrodita* — genannt wurde; allein man fand bald, dafs es aufserordentlich schwer ist, diesen Stoff mit allgemein gültigen Kennzeichen zu belegen, so, dafs er von allen übrigen und ihm ähnlichen vegetabilischen Stoffen bestimmt unterschieden, und dafs der Begriff Extractivstoff nicht andern Substanzen angepafst werden könnte; man hat daher, um eine genauere Bestimmung dieses Stoffes zu erzielen, verschiedene Arten desselben unterschieden, und demnach folgende Abtheilungen gemacht: a) Süfser, b) bitterer, c) kratzender, d) gerbender, e) färbender, f) harziger, g) gummiger, h) narkotischer Extractivstoff. Man hat jedoch später eingesehen, dafs mehreren dieser Extractivstoffe ihrer verschiedenen Eigenschaften wegen kein Platz unter der aufgestellten Gattungsbenennung zukömmt, und dafs ferner mehrere dieser Arten Extractivstoffe in andere nähere Bestandtheile zerlegt werden können, dafs demnach im süfsen Extractivstoff: Zucker, in dem gerbenden: Gerbestoff, in dem kratzenden: Saponin und Senegin, in dem gummigen: Gummi, und in dem harzigen: Alkaloide und andere Nebenbestandtheile, und so auch in den narkotischen als vorhanden nachgewiesen werden können; von allen Arten des angeführten Extractivstoffes bleibt demnach nur der bittere übrig, der als selbstständig erscheint, und von keinem andern nähern vegetabilischen Bestandtheile abgeleitet werden kann, weswegen man gegenwärtig unter Extractivstoff im Allgemeinen diese Art versteht, und ihn zur genauern Bezeichnung (extractiven) Bitterstoff heifst; allein auch dieser bittere Extractivstoff kömmt in sehr verschiedenen Modificationen vor, so zwar, dafs man vermuthen kann, dafs der reine Bitterstoff immer noch mit andern Substanzen verbunden ist, von denen er noch nicht getrennt werden konnte, und das,

was man als besondern Extractivstoff abgeschieden hat, immer noch ein Gemenge von eigenthümlich bittern Prinzip, vegetabilischen Säuren, und färbenden Theilen sey, wie dieſs auch zum Theil bei dem Gentian- und Caffeebitter nachgewiesen wurde. Indem man also die verschiedenen Arten des Extractivstoffes in eine Classe bringt, will man demnach nur andeuten, daſs sie in gewissen Eigenschaften übereinkommen, und ihnen besagtes bitteres Prinzip zu Grunde liegt.

Um den Extractivstoff darzustellen, kann man das wässerige Extract mit Alkohol, oder das Geistige mit Wasser ausziehen, die Flüſsigkeit filtriren, und dann abdampfen; allein hierdurch ist er bei weitem nicht rein, sondern noch mit Zucker, Gerbe- und Färbestoff, Pflanzensäuren und Salzen vereinigt; von vielen dieser Beimengungen läſst er sich schwer oder gar nicht, und am leichtesten noch durch Extrahirung mit absolutem Alkohol und Aether, in welchem der Bitterstoff im Allgemeinen unlöslich ist, befreyen, oder man muſs, nach Beschaffenheit der Pflanzenstoffe, auch andere Verfahrungsarten anwenden, nämlich Essigsäure oder essigsaure Salze einwirken lassen, oder die Auflösung desselben mit (Leimsolution, um den Gerbestoff zu fällen) salzsauerm Zinnoxydul, essigsauerm Bley und andern Metallsalzen versetzen, durch welch letztere entweder der Färbestoff, und die andern vorhandenen nähern Bestandtheile, oder auch der Extractivstoff gefällt wird, welchen Niederschlag man auswäscht, mit Wasser angerührt, durch hineingeleiteten Schwefelwasserstoff, und so auch die Flüſsigkeit, worin der Extractivstoff an das Metalloxyd gebunden ist, zersetzt, das Fluidum dann zur Syrupsdicke abgedampft, den Rückstand nochmals mit starkem Weingeist oder ätherhältigem Alkohol digerirt, und den Auszug wieder eindickt.

Als allgemeine Kennzeichen des Extractivstoffes gibt man an: Er bildet eine mehr oder weniger dunkle, feste, nicht crystallisirbare Masse von bitterm Geschmack, ist geruchlos, auſser wenn ihm andere Theile

anhängen, specifisch schwerer als Wasser, luftbeständig, im Wasser und Weingeist, nicht aber im absoluten Alkohol und Aether löslich; in der Hitze wird er weich, und erleidet eine Zersetzung, so auch durch die stärkern Mineralsäuren und Chlor; die wässerige Lösung wird durch mehrere Metallsalze gefällt, eben so erfolgt durch Kalk-, Baryt- und Strontianwasser eine Fällung, indem er mit diesen Basen, und so auch mit Erden, besonders mit Thonerde im Wasser unlösliche Verbindungen eingeht. Die verdünnten Mineralsäuren machen die Lösung heller, die reinen und kohlensauern Alkalien dunkler. Dampft man besagte Auflösung unter Luftzutritt ab, so zieht sie Sauerstoff aus selber an, und entwickelt Kohlensäure; zu gleicher Zeit überzieht sich die dunkler gewordene concentrirte Lösung mit einem braunen Häutchen, und die Flüfsigkeit erscheint durch ein ausgeschiedenes braunes Pulver trübe, welche Trübung aber wieder, wenn das Ganze die Consistenz des Extractes erlangt hat, verschwindet; löst man aber das Extract im Wasser auf, so trübt sich die Lösung wieder, und setzt in der Ruhe einen pulverig braunen Bodensatz ab; gibt selbe bei neuerlichem Zusatze von Wasser keine Trübung mehr, filtrirt man sie hierauf, und dickt selbe abermals unter Luftzutritt ein, so erfolgt dieselbe Erscheinung, welche sich so lange wiederholt, bis aller Extractivstoff in besagter Form abgeschieden wurde, wornach dann die etwa vorhandenen übrigen Bestandtheile des Extractivstoffes, als Zucker, Gummi, Salze etc. zurück geblieben sind; der jetzt unauflöslich gewordene Extractivstoff heifst nun, obwohl uneigentlich, oxydirter Extractivstoff, denn durch Aufnahme des Sauerstoffes aus der Luft wird wohl ein Theil des vorhandenen Kohlenstoffes oxydirt, aber dadurch in Kohlensäure verwandelt, welche entweicht, zu gleicher Zeit bildet sich aus einem Antheil Wasser- und Sauerstoff Wasser, wornach der ausgeschiedene Extractivstoff ein gröfseres Verhältnifs Kohlenstoff besitzt, und

demnach carbonisirter Bitterstoff heifsen sollte: *Berzelius* nennt ihn Absatz der Extracte (*Apothema*); selber ist in kaltem Wasser sehr schwer, etwas leichter im heifsen Wasser und Alkohol, und am besten im Aetzkali löslich.

Zu den besondern Varietäten des bittern Extractivstoffes gehören vorzüglich folgende:

a) Aloebitter, welches durch Ausziehung der Aloe mit kaltem destillirtem Wasser erhalten wird.

b) Asarumbitter (Asarin S. 1161).

c) Bryoniabitter, in dem Safte der weifsen Zaunrübe enthalten.

d) Colombabitter, in der Colombawurzel befindlich, welchem das Bitter der ächten Angustura- und der Alcornokrinde, der Nufsschalen, des Caffees, Engelsüfs (2. B. S. 314), und des isländischen Mooses, der Pomeranzenschalen gleichkömmt.

e) Coloquintenbitter (2. B. S. 494)

f) Quassienbitter (Quassin 2. B. S. 403), mit welchem sich das Bitter von Tausendguldenkraut, Gentian, des Fieberklees, des Cardobenediktenkrautes, des Erdrauches, der Kreuzblumenwurzel, des Wermuths, der Simarubarinde, und des Hopfens *) analog verhält.

g) Rhabarberbitter.

h) Sennabitter (Cathartin 2. B. S. 443).

i) Serpentariabitter, in der virginischen Schlangenwurzel befindlich (Senegin und Polygalin).

k) Squillabitter (Scillitin 2. B. S. 349).

l) Zittwersamenbitter, in den Wurmsamen vorkommend.

m) Lactucabitter, in der Salatpflanze (2. B. S. 201) vorkommend, aufser welchen noch in vielen andern Pflanzen besondere Arten bittere Extractivstoffe als in der Cichorie, Löwenzahn, Gundelrebe, Ma-

*) Das sogenannte Lupulin enthält aufser dem Bitterstoffe noch ein ätherisches Oehl und eine vegetabilische Säure.

rubium u. s. w. bemerkt wurden. Da aber diese besondern Arten des Extractivstoffes für sich keine Anwendung finden, so glaube ich es unnöthig, sie umständlich zu beschreiben.

An den Extractivstoff reiht sich der **Gerbestoff** — den jedoch viele Chemiker als Säure (S. 1067) anführen, und der sich vorzüglich durch einen adstringirenden Geschmack, dann durch die Eigenschaft auszeichnet, die thierische Galerte und den Eyweifsstoff zu fällen, dann in den Eisensalzen blauschwarze, graue, oder grüne Niederschläge hervorzubringen, wornach man vorzugsweise 3 Arten von Gerbestoff, nämlich eisenbläuenden, eisengrünenden und eisengraufällenden Gerbestoff unterscheidet, welche die Bestandtheile zahlreicher pharmaceutischer Waaren ausmachen. — In *Geigers* Magazin 25. B. S. 104 u. s. f. findet sich eine tabellarische Uebersicht der 3 Modificationen Gerbestoff, in welchen Pflanzenstoffen dieselben vorzugsweise enthalten sind, wobei jedoch zu bemerken, dafs durch mehrere Umstände, besonders chemische Einwirkung, diese 3 Arten Gerbestoff in einander übergehen, demnach selbe ohne Zweifel *) identisch sind, und nur durch die Gegenwart anderer Stoffe, besonders von Säuren, Alkalien und Salzen, ein verschiedenes Verhalten äufsern, was auch aus dem Obenangezeigten (Märzheft S. 99 u. s. f.) hervorgeht, wie überhaupt die Umwandlung des Gerbestoffes in Gallussäure schon mehrseitig (*Brandes* Archiv 31. B. S. 229, *Geigers* Magazin 31. B. S. 36) bemerkt worden.

Das Catechu und das Kino (2. B. S. 592 — 594) bestehen fast gröfstentheils aus Gerbestoff, aufser welchem derselbe nur mittelbar, nämlich als Bestandtheil der

*) Nicht unwahrscheinlich ist die Vermuthung vieler Chemiker, dafs der Gerbestoff aus Extractivstoff und einer Säure bestehe, die in den meisten Fällen Gallussäure ist, da viele Aufgüfse von Pflanzen erst dann die Leimsolution etc. fällen, wenn ihnen eine Säure zugesetzt wird.

Decocte, Extracte, Tincturen etc. medicinische Anwendung findet. Prof. *Buchner* gibt in dessen Repert. 34. B. S. 393 zur Darstellung des Gerbestoffes zum medicinischen Gebrauche nachfolgende Vorschrift: Zerkleinerte Galläpfel werden mit 8 — 12 Theilen heifsem Wasser eine Stunde und der Rückstand mit geringeren Mengen Wasser noch 2 — 3 mal digerirt; sämmtlichen filtrirten Flüfsigkeiten wird nun Schwefelsäure, die mit 3 Theilen Wasser verdünnt wurde, so lange tropfenweise zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, der mit kaltem, mittelst Vitriolöhl angesäuertem Wasser ausgewaschen, dann nach und nach kohlensaurer Kalk oder Baryt unter häufigem Umrühren so lange zugesetzt wird, als noch ein Aufbrausen entsteht, ohne aber einen Ueberschufs zuzugeben; die noch feuchte Masse wird mit Aether so oft digerirt, als solcher noch etwas aufnimmt, welcher nach erfolgter Verdunstung den Gerbestoff zurückläfst.

Auf diese Weise erhalten, bildet er eine blafsgelbe, durchsichtige, uncrystallisirbare, leicht zerreibliche Masse, die fein zerrieben ein weifses Pulver darstellt, das geruchlos ist, einen zusammenziehenden Geschmack besitzt, sich im Wasser, Weingeist und Aether auflöset, in welchem Zustande er mit Eisensalzen eine schwarzblaue Färbung hervorbringt, und mit thierischem Leim eine im Wasser und Weingeist unlösliche, elastisch zähe (Leder) Substanz bildet, demnach sie sich gegenseitig als Reagens dienen; auch mit mehreren andern organischen Substanzen vereiniget er sich zu schwer löslichen Niederschlägen, die mehr oder weniger leicht von heifsem Alkohol aufgenommen werden, auch mit erdigen, metallischen und sauern Stoffen erfolgen vermög des Gerbestoffes Niederschläge.

Die verschiedenen Färbestoffe können hier füglich übergangen werden.

8. Stärkmehl (*Amylon*, *Amylum*) Satz- oder Kraftmehl heifst jene Substanz, die einen Bestand-

theil sehr vieler Samen, besonders der Getreidearten und anderer Gräser, vieler Wurzeln, als der Eibisch-, der Kletten-, Zaunrüben-, der Arons-, Päonie-, Osterluzey-, Veilchenwurzel, der Zeitlose u. v. a. dann mehrerer Früchte, Knollen, des Stammes der Palmen, und der Rinden einiger Bäume ausmacht.

Zum technischen und pharmaceutischen Zwecke wird die Stärke, wie 1. B. S. 600 beschrieben, aus dem Weitzen oder Kartoffeln dadurch gewonnen, dafs man erstern im Wasser einweicht, in Säcke eingebunden unter Wasser so lange durchknetet, als solches noch milchigt wird, woraus sich nun die Stärke absondert, die gewaschen, getrocknet etc. wird; die Kartoffel werden früher gewaschen, zerkleinert, auf ein Sieb gebracht, und wie vorhin behandelt.

Stärke überhaupt ist weifs, mehlartig, jedoch vereiniget sie sich während dem Auspreſsen und Trocknen zu einer unförmlichen, crystallinisch-körnigen Masse, die beim Zerdrücken knirscht. Unter der Lupe erscheinen die einzelnen Körner mehr oder weniger rundlich oder eckig, jedoch glatt, durchscheinend und gleichsam aus feinen Hüllen bestehend, in welchen sich eine zähe Substanz befindet *); sonst geruchlos, und von mehligem Geschmack, luftbeständig, in kaltem Wasser gewöhnlich unlöslich, wird sie aber trocken anhaltend gerieben, so nimmt sie eine zusammenhängende Beschaffenheit an, was sonst erst mittelst kochendem Wasser entsteht, womit eine sogenannte kleisterartige Masse erfolgt, welche (und zwar je dünnflüssiger sie ist) sauer wird, und sich je nach Beschaffenheit der Umstände in verschiedene andere Substanzen, als Zucker, Gummi, Harz, Faserstoff verwandelt oder ganz in

*) Man sehe die Abhandlung über das Stärkmehl von *Buchner* in dessen Repertorium 33. B. S. 25, dann von *Guibourt* und *Geigers* Magasin 27. B. S. 136 u. s. f., endlich zusammengestellt in *Fechners* Repertorium der organischen Chemie S. 125 nach.

Fäulniſs übergeht, jedoch sich auch zu einer weiſsen, durchsichtigen, festen, gummiartigen Substanz austrocknen läſst, die mit kaltem Wasser nach und nach kleisterartig aufquillt, mit heiſsem Wasser behandelt, ein weiſses flockiges Pulver fallen läſst. Alkohol und Aether verhalten sich gegen die Stärke indifferent; gelinde erhitzt, erlangt selbe die S. 1163 angeführte Eigenschaft, sich in eine Art Gummi (Amidin, Stärkgummi genannt) zu verwandeln, das sich dann in kaltem Wasser auflöset; sonst erleidet die Stärke in der Hitze dergestalt eine Veränderung, daſs sie, einer trockenen Destillation unterworfen, Anfangs ihr hygroscopisches Wasser gröſstentheils verliert, dann sich bräunt, später dunkler wird, sich aufbläht, schmilzt, und nun Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxydgas, brandige Essigsäure und brenzliches Oehl entwickelt, während eine schwammige Kohle zurückbleibt; geschieht dieses unter Luftzutritt, so verbrennt dieselbe unter gleichen Phänomenen und Verbreitung stechend riechender Dämpfe. Durch Salpetersäure erleidet die Stärke eine Zersetzung in Aepfel-, Essig- und Kleesäure, durch Salzsäure und Chlor (S. 1013) wird sie gänzlich verändert, durch Vitriolöhl in Kohle und Wasser zersetzt, mit sehr verdünnter Schwefelsäure geht sie aber in Zucker über. Die Alkalien verwandeln es in Amylumgummi; eine besondere Wirkung hat das Jod; bringt man demnach beide unter Gegenwart des Wassers zusammen, so erhält man je nach Verhältniſs beider Substanzen, eine röthlicht-violete oder blaue Flüſsigkeit, bei Ueberschuſs von Stärke kömmt aber die Färbung nicht zum Vorschein, so wie bei mehr Jod ein dunkelblaues Pulver sich absondert. Wird Kleister mit überschüssigem Jod zusammengebracht, so sondert sich sowohl das blaue Jodstärkmehl ab, wie auch eine dunkelblaue Flüſsigkeit erhalten wird, vermög welchem Verhalten sie sich gegenseitig als Reagens (S. 329 und S. 419) dienen.

Das Stärkmehl wird in der Pharmacie zum Bestreuen der

Pflaster, Pillen, u. dgl., als Zusatz mehrerer Pulver, als Lutum u. s. w. gebraucht; aufser diesem findet noch die Sago, dann das Arrowroot (2 B. S. 601) arzneyliche Anwendung. Mittelbar macht es einen Bestandtheil mehrerer vegetabilischer Pulver (besonders von Wurzeln) und anderer Arzneymittel aus, jedoch weicht das Stärkmehl in vielen dieser Substanzen in mehrerer Hinsicht ab, besonders das Inulin und Flechtenstärkmehl; ersteres ist, wie z. B. S. 287 gesagt, in der Alantwurzel, aufserdem auch in der Engel- und Bertram-, Cichorien- und Löwenzahn-, Angelica-Wurzel, den Erdäpfeln (von *Helianthus tuberosus*) und wahrscheinlich noch in vielen andern Pflanzentheilen enthalten. Es unterscheidet sich hauptsächlich von der Stärke dadurch, dafs es in geringer Menge in kaltem *), aber vollkommen in heifsem Wasser auflöslich ist, welche Auflösung schleimig, aber nicht kleisterartig ist, während dem Einkochen als eine schleimige Haut, nach dem Abdampfen aber als ein Pulver zu Boden fällt. — Das Flechtenstärkmehl ist aufser andern Moosen vorzüglich im isländischen Moose enthalten; digerirt man dieses mit schwacher kohlensaurer Kalilösung, um die Säure (S. 1066) und den Bitterstoff auszuziehen, spühlt selbes dann ab, kocht es darauf mit Wasser recht gut aus, seiht das Decoct durch, und dampft es bis zur Syrupsdicke ein, so gesteht es zu einer gelblichtweifsen Gallerte, die aber durch Austrocknen das Wasser verliert, und dann eine schwarzbraune, harte, spröde, durch scheinende Masse liefert, die wieder mit Wasser zu einer Gallerte aufquillt — aber jetzt nicht gefärbt erscheint, da der unlöslich gewordene Extractivstoff zurück bleibt — in heifsem Wasser aber vollkommen löslich ist, einen geringen Moosgeruch, aber einen faden Geschmack besitzt. — Das Hordein oder der Gerstenstoff oder das präparirte Gerstenmehl (2. B. S. 501) bildet ein gelbes, geruch- und geschmacklos körniges Pulver, und wird erhalten, wenn man Gerstenmehl in einem leinenen Sacke eingebunden 24 Stunden lang mit Wasser kocht,

*) Auch das aus den Kartoffeln und Reis bereitete Stärkmehl löset sich in einer geringern Menge Wasser auf, als jenes aus dem Weitzen bereitet, das aus der gemeinen Veilchenwurzel bereitete Satzmehl hat sich (*Buchners* Repertorium 38. B. S. 3.) drastisch, wahrscheinlich eines Harzgehaltes wegen, erwiesen.

und nach dem Erkalten die erhaltene Masse zerschneidet, den mittlern mehlartigen Theil herausnimmt.

Wie schon S. 332 bemerkt, enthält die Seifenkrautwurzel nach *Trommsdorff* ein eigenes — Seifenkraut-Satzmehl, welches sich während des Abdampfens des aus selber bereiteten Decoctes absetzt, und nach Auswaschen mit kaltem Wasser und heifsem Weingeist als ein weifslichtes, geruch- und geschmackloses, nur schwer in kochendem Wasser lösliches Pulver zurückbleibt.

8) Pflanzenleim und Pflanzenweifs. Nach Absonderung der Stärke aus dem Weitzenmehl und anderer Vegetabilien bleibt eine zähe klebrige Masse zurück, die nach dem Austrocknen eine hornartig durchscheinende, geschmack- und geruchlose, im Wasser unlösliche Masse liefert, und die man Kleber (Gluten) nennt; behandelt man denselben mit kochendem Alkohol, so löst letzterer einen grofsen Antheil von ersterm auf, der nach Abdestillirung desselben wieder die klebrig zusammenhängende Beschaffenheit annimmt, und den Pflanzenleim darstellt. Der im Alkokol unlösliche Antheil ist dem thierischen Eyweifse sehr ähnlich, daher er Pflanzenweifs, oder, weil er hauptsächlich in allen emulsiven Samen vorkömmt, auch Samenweifs heifst. Obgleich nun beide Substanzen im Pflanzenreiche ziemlich verbreitet sind, und insbesondere das Pflanzenweifs einen Bestandtheil vieler Pflanzensäfte, der öhligen Samen, Blätter, Wurzeln etc. ausmacht, so findet es doch keine unmittelbare pharmaceutische Anwendung, weswegen die nähere Betrachtung desselben hier übergangen werden kann, und das Umständlichere in *Berzelius* Chemie 3. B. S. 362, und dessen 7. Jahresberichte S. 231 zu entnehmen ist.

9) Zucker. Der Zucker ist ein näherer Bestandtheil der Pflanzenstoffe, der sich im Allgemeinen durch einen süfsen Geschmack, leichte Auflöslichkeit im Wasser und Weingeist, dann dadurch auszeichnet, dafs er mit Ausnahme einiger Varietäten unter beson-

dern Umständen in Gährung übergeht, so wie er auch durch stärkere Mineralsäuren in Klee-, Apfel-, zuweilen auch in Schleimsäure verwandelt wird. Ueberhaupt unterscheidet man folgende Arten:

a) Rohr-, auch crystallisirbarer Zucker genannt, kömmt im Safte des Zuckerrohres, im Ahorn, in der Runkelrübe, und in vielen süfs schmeckenden Früchten und Wurzeln vor. Der am meisten verbrauchte Zucker wird, wie im 2. B. S. 605 u. s. f. beschrieben, aus dem ausgepreſsten Zuckerrohrsafte mittelst Eindicken, Abscheiden des Schleimzuckers und darauf folgendes Raffiniren vermög neuerliches Auflösen, Entfärben mit thierischer Kohle, Durchseihen, Abdampfen und gestörter Crystallisation, und so auch aus dem Safte des Ahorns und der Runkelrüben gewonnen und dann in Handel gesetzt; läfst man ihn aber aus der gehörig concentrirten Auflösung, wie es bei Darstellung des Candiszuckers der Fall ist, ruhig absetzen, so crystallisirt er, mit 5,3 Procent Wasser verbunden, in ungefärbten durchsichtigen, geschobenen 4 — 6 seitigen Prismen mit 2 zugeschärften Flächen. Der gewöhnliche Hutzucker ist ein Aggregat von Crystallkörnern, fest, hart klingend, besitzt einen schwachen Geruch, und rein süfsen Geschmack, ist luftbeständig, gerieben phosphorescirt er im Dunkeln, ist in gleichen Theilen kaltem und in viel gröfserer Menge heifsem Wasser, wie auch im Weingeist, jedoch schwer im Alkohol, im Aether gar nicht löslich; die wässerige Auflösung längere Zeit gekocht, wird gefärbt und geht in Schleimzucker über; erhitzt schmilzt er etwas über + 80° R., wird dann braun, bekömmt einen bitterlichen Beigeschmack, und heifst nun gebrannter Zucker oder Caramel der sich im Wasser mit brauner Farbe auflöset und (mit 4 Theilen desselben) die Zuckertinctur (*Tinct. sacchari*) liefert, die zum Färben mancherley Gegenstände, (z. B. des Weins etc.) gebraucht wird; stärker erhitzt wird er zersetzt, verbreitet, indem er mit Flamme verbrennt, hierbei einen

eigenthümlichen, nicht unangenehm riechenden Dampf; bei der trockenen Destillation liefert er ein saures Wasser, brenzliches Oehl, Gasarten, und reine Kohle (S. 505) bleibt zurück; die Salpetersäure mit Hülfe der Wärme verwandelt ihn in Zuckersäure, Essigsäure etc. (S. 1082), Vitriolöhl verkohlt ihn und es bildet sich zugleich Wasser, dann Essig - oder Ameisensäure; auch concentrirte Salzsäure und Chlor zersetzen den Zucker; auch die meisten Metallsalze, die Arseniksäure etc. verändern selben; durch Zusammenkommen mit flüfsigen Alkalien verliert er den süfsen Geschmack, die Löslichkeit im Weingeist, und die Gährungsfähigkeit, bildet sonach damit nach dem Abdampfen eine syrupartige Masse, aus welcher sich jedoch durch Säuren der Zucker wieder abscheiden läfst.

b) Der weiche oder Obstzucker, auch Krümel - oder griefsiger Zucker genannt, ist in vielen Früchten enthalten; besonders reich hieran sind die Weintrauben, die Birnen, Zwetschken, Feigen, edle Kastanien, Kirschen, Himbeeren, Abrikosen und noch mehrere süfse Obstarten, so wie er auch in den Nectarien der Blumen enthalten ist, woraus er durch die Bienen als Honig (2. B. S. 607) zusammen getragen und während dem Malzen der Getraidearten oder während der Einwirkung des Klebers auf das Stärkmehl gebildet wird *). Künstlich kann er durch Kochen verschiedener vegetabilischer Substanzen, als: Stärkmehl, Milchzucker, Lumpen, Sägespäne, mit verdünnter Schwefelsäure erzeugt werden. Erhält man demnach ein Gemenge von Stärke, besonders aus Kartoffeln, 6 Theile Wasser und $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure unter Erneuerung der verdampfenden Feuchtigkeit mehrere Stunden im Sieden, bis eine Probe der säuerlichen Flüfsigkeit mit Alkohol versetzt, nicht mehr getrübt wird, so bekömmt man nach Abstumpfung der Säure durch

*) Der Urin eines an der zuckerigen Harnruhr Leidenden enthält ebenfalls diese Zuckerart.

Kreide, und Concentrirung der Flüfsigkeit griefsigen Zucker. Aus den Fruchtsäften kann man selben darstellen, wenn man solche erhitzt, abschäumt, mit Kreide die vorhandenen Säuren entfernt, dann durchgeseiht abdampft, u. s. w.; der Honig (2. B. S. 608) enthält aufser dem griefsigen auch Schleimzucker, Mannit, Wachs, Spuren von Säure und riechendem Stoff; man kann demnach aus dem mit Eyweifs geklärtem Honig durch Alkohol den Schleimzucker ausziehen, wo dann körniger Zucker zurückbleibt.

Diese Art Zucker crystallisirt in feinen Nadeln, die kugelförmig vereinigt, dem Ganzen ein körniges Ansehen geben; er ist minder süfs als der Rohrzucker, auch etwas schwerer als dieser im Wasser, dagegen leichter im Alkohol löslich; die wässerige Auflösung wird nicht fädenziehend, aber durch Erhitzen braun; aus seinen Verbindungen mit Alkalien und alkalischen Erden kann er nicht mehr ganz unverändert abgeschieden werden; in der Hitze schmilzt er, und bildet nach dem Erkalten eine gelblicht durchsichtige Masse, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht, und dann wieder zu einer körnig - crystallinischen Masse gesteht.

An den weichen Zucker reiht sich der Graswurzel-, der Wachholder- und der Schwammzucker an; erstern erhält man durch Behandlung des wässerigen Extractes mit heifsem Weingeist, woraus nach dem Erkalten kleine weifse Nadeln anschiefsen. Der Wachholderzucker auf gleiche Weise erhalten, crystallisirt schwerer, und hat nebst dem süfsen, auch einen aromatischen Geschmack. Der Schwammzucker aus dem Extracte verschiedener Schwammarten durch Alkohol ausgezogen, ist gleichfalls crystallinisch, hat aber wenig süfsen Geschmack. Der Carotten-Zucker, aus den gelben Rüben erhalten, ist rein ungefärbt, crystallinisch, besitzt aber einen Nebengeruch, und stark süfsen Geschmack, reiht sich sonach dem crystallisirbaren Zucker an.

Von dem griefsigen Zucker aber ganz verschieden ist der Mannastoff, auch Mannit genannt, welcher den Hauptbestandtheil der Manna (2. B. S. 603) ausmacht, aber auch im Honig, Sellerie, Zwiebeln, Runkelrübensaft, den gelben Rü-

ben und einigen andern Pflanzen zu finden ist; aus der Manna erhält man diesen Stoff, wenn man selbe mit Alkohol von 0,850 bis zum Sieden erhitzt, und die heifs filtrirte Flüfsigkeit erkalten läfst; die darnach ausgeschiedenen Crystalle werden durch neuerliches Auflösen in heifsem Alkohol gereinigt, wornach der Mannastoff in weifs zusammengehäuften glänzenden Nadeln anschiefst, welcher geruchlos ist, aber einen schwach süfsen Geschmack besitzt, sich in 5 Theilen kaltem und gleichen Theilen heifsem Wasser, dann im erhitzten Alkohol auflöst: die Auflösung geht auf keine Weise in Gährung, demnach gegohrener Honig-, Runkelrübensaft etc., noch immer einen süfsen Geschmack besitzen.

Das Canellin ist (s. B. S. 356) eine dem Zucker ähnliche Substanz.

c) Flüfsiger oder Schleimzucker. Dieser macht immer einen Begleiter des gemeinen und des griefsigen Zuckers aus; die nach der Ausscheidung des Roh- und des griefsigen Zuckers zurückbleibende uncrystallisirbare Substanz ist die in Rede stehende Art, und als Syrup bekannt; in dem Birken- und in dem Safte der süfsen Früchte, auch vieler anderer Pflanzenstoffe ist demnach auch Schleimzucker enthalten, der, wie schon gesagt, durch Behandlung mit starken kaltem Alkohol, obwohl selten rein ausgezogen werden kann; auch durch Schmelzen ersterer 2 Arten Zucker, oder durch Kochen mit andern Substanzen und Wasser werden diese in Schleim — d. h. uncrystallisirbaren Zucker verwandelt; selber zeichnet sich vorzüglich dadurch aus, dafs er entweder einen farbenlosen, oder auch bräunlicht gefärbten Syrup darstellt, der zwar durch vorsichtiges Abdampfen in eine trockene Masse verwandelt werden kann, welche aber doch schon eine brenzliche Beschaffenheit angenommen hat, und alsobald an der Luft wieder zerfliefst; der Geschmack desselben ist sehr süfs, aber minder angenehm, als bei den vorigen 2 Arten, er löst sich im Wasser und Alkohol sehr leicht auf, welche Lösung für sich gährungsfähig ist.

Mit dem Schleimzucker kömmt das Wurzelsüfs oder

der süfse Extractivstoff überein, der einen Bestandtheil vieler Wurzeln, als vom Süfsholz, Engelsüfs, und noch einigen andern ausmacht, und wovon der in den Bittersüfsstengeln vorhandene süfse Stoff (*Dulcarin*, nach *Pfaff Pycroglycion* (S. 1160) nur eine besondere Modification zu seyn scheint; in der Sarcocolla ist ebenfalls ein süfser Stoff enthalten. — Das feste und flüfsige Süfsholzextract enthält vorzüglich das Wurzelsüfs, welches als besondere Art Glycirrhizin genannt, und welches nach *Berzelius* folgenderweise gewonnen wird: Man infundirt die zerschnittene Süfsholzwurzel mit siedendem destillirten Wasser, filtrirt das Infusum oder die Lösung des Extracts, und versetzt es so lange in kleinen Portionen mit Schwefelsäure, als noch ein Niederschlag von schwefelsauerm Glycirrhizin erfolgt, das zuerst mit sauerm, dann mit reinem kalten Wasser ausgewaschen, nun aber durch Digeriren im Alkohol aufgelöst wird, wobei Pflanzenweifs zurück bleibt; die Auflösung versetzt man nun mit fein zerriebenen kohlensauerm Natron, aber nicht bis zur gänzlichen Neutralisation; die Flüfsigkeit setzt zuerst schwefelsaures Natron, dann durch Verdunsten das Glycirrhizin in Gestalt einer gelben spröden durchscheinenden Masse ab, die den eigenen süfsen Geschmack der Wurzel besitzt, luftbeständig ist, sich im Wasser und Weingeist auflöst, und entzunden wie Harzmehl brennt; die Lösungen werden durch alle Säuren, besonders wenn sie concentrirt sind, gefällt, die Niederschläge schmecken süfs, lösen sich im Alkohol und heifsem Wasser auf, welche Auflösung im concentrirten Zustande nach dem Erkalten zu einem Gelée gesteht. — Das Süfs der Engelwurzel ist von anderer Natur, in dem Aufgufse derselben bringt die Schwefelsäure wohl einen Niederschlag nach einiger Zeit hervor, allein die Süfsigkeit geht hierdurch verloren, und man kann sie nicht wieder hervor rufen; dasselbe wird auch durch andere chemische Stoffe verändert, und scheint demnach einer der leicht zersetzbarsten Zuckerarten zu seyn. Schliefslich wird noch das Oehlsüfs (S. 1107) erwähnt, das sich bei der Saponification (S. 1106 Anm.) bildet, welches demnach abgeschieden werden kann, wenn man eben fertig gewordenes Bleyglättpflaster mit warmen Wasser auswäscht, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff versetzt, und sie darauf eindickt, wo ein süfser, nicht gährungsfähiger Syrup zurück bleibt.

§. 680. Jener Theil der Pflanzen, der nach Extrahirung mit Wasser, Weingeist, Aether, wie auch der

verdünnten Säuren und Alkalien zurück bleibt, heifst Faserstoff, und bildet im Allgemeinen das Skelett der Pflanzen, da diese durch jenes ihre besondere Gestalt erlangen, und die Wände der Gefäfse bilden, zwischen welchen die Verrichtungen des vegetabilischen Lebens durch die in selben circulirenden Flüfsigkeiten vor sich gehen. Der Faserstoff kömmt demnach in der Wurzel, im Stamme, in den Blättern, Blumen und den Früchten vor, besonders ist das Holz und die Rinde aus Faserstoff zusammengesetzt; derselbe ist schmutzig weifs, faserig, geruch- und geschmacklos, und in den meisten Flüfsigkeiten unlöslich; starke Säuren und concentrirte Alkalien zersetzen ihn, so wie er auch durch die Hitze zerstört wird. — An diese Substanz reiht sich der Kork-, der Schwamm-, der Markfaser- (Medulin) und der Blüthenstaubstoff (Pollenin) an, die aber in verschiedener Hinsicht von dem Faserstoff abweichen. — Ulmin — auch Moderstoff oder Humussäure genannt — ist endlich der Hauptbestandtheil der fruchtbaren Dammerde, die nach der Verwesung organischer Bestandtheile zurück bleibt; jedoch findet er sich auch in den krankhaften Ausschwitzungen vieler Bäume und im Glanzrufs.

IV. Producte von der Zerstörung der Pflanzenstoffe.

§. 681. Wie Seite 1008 gesagt, erleiden die organischen, und somit auch die Pflanzenstoffe unter Mithülfe der Luft, des Wassers, des Lichtes und der Wärme bald geschwinder, bald langsamer eine Selbstentmischung, eben so, wenn man selbe für sich einer höhern Temperatur aussetzt, oder sie mit andern energisch chemisch einwirkenden Stoffen in Berührung bringt, wodurch ihre Elemente sich in andern Verhältnifsen vereinigen, und sonach ganz andere Substanzen bilden, die sich mehr oder weniger den Stoffen der anorganischen Natur nähern; ja viele werden durch diese Agentien und durch heftig chemische Einwirkung

veranlafst, in einfachere Stoffe sich aufzulösen, aus welchen dann neuerdings durch die in der Natur vor sich gehenden Zerstörungs- und Bildungsprocesse (S. 9) Zusammensetzungen entstehen, die durch ein neues Leben beherrscht, wieder eine gewisse Zeit hindurch, ein selbstständiges Ganzes bilden. Jeder organische Körper mufs früher oder später wieder Stoff zu neuen Bildungen geben, und nie kann derselbe nach dem Entschwinden der Lebenskraft durch die Kunst oder zufällig herbeigeführte Umstände so geschützt werden, dafs ihn nicht endlich das allgemeine Loos träfe, obgleich dieser Zeitpunct oft sehr weit hinausgeschoben werden kann, wie wir an den Mumien, den anatomischen Präparaten, den getrockneten Pflanzen etc. wahrnehmen.

Die Veränderungen nun, die die organischen Stoffe durch die besagten Agentien und chemischen Reagentien erleiden, sind von sehr verschiedener Art, und im Verlaufe dieser Abhandlung schon viele Fälle angeführt, wo durch Einwirkung der Salpeter- oder Schwefelsäure, des Chlors, der Aetzalkalien u. s. w. auf Zucker, Gummi, Campher, Fett u. s. w. neue Säuren, Basen, oder electrochemisch indifferente Stoffe gebildet, und andere organische Stoffe in binäre Verbindungen aufgelöst wurden, ja selbst in chemische Elemente, als Kohle und einfache Gasarten etc. zerfallen sind; eben so wurde mehrmals die Bildung von Säuren, Wasser, Gasarten und brenzlicher Producte angeführt, die durch Einwirkung einer höhern Temperatur auf organische Substanzen hervor gehen, und endlich selbst Beispiele angeführt, wo durch alleinige Einwirkung des Lichtes aus organischen Gebilden ganz neue Producte durch verändertes Mischungsverhältnifs gebildet wurden. — Da die Producte, die durch Zerstörung der Organismen erzeugt werden, als Kohlenwasserstoff, öhlbildendes Gas, Ammoniak, Blaustoff, brenzliche Oehle, Brand- und andere Säuren, künstlicher Zucker, Gerbestoff, künstliches Bitter, und viele

andere ähnliche Zusammensetzungen nicht füglich immer zuletzt in Betracht gezogen werden können, weil sonst noch eine gröfsere Unordnung in der systematischen Beschreibung der chemischen Stoffe, und der Angabe der ihnen zukommenden Eigenschaften entstünde, die oft allein einen wesentlichen Unterscheidungscharacter abgeben, und demnach gelegentlich, in so weit sie uns interessiren, angegeben worden sind: so wird hier nur von jenen Substanzen in besagter Beziehung die Rede seyn, die durch Selbstentmischung, d. h. Gährung entstanden sind.

§. 682. Gährung ist jene Veränderung, die leblose organische Körper mit Hülfe des Wassers, der Luft und einer gelinden Wärme unter besonderen Erscheinungen erleiden, wodurch ihr Mischungsverhältnifs geändert, und neue, vorhin nie darin gewesene Producte gebildet werden.

Man unterscheidet dreyerlei *) Arten der Gährung, nämlich:

a) Die Weingährung oder Alkoholbildung.
b) Die saure Gährung oder Essigbildung.
c) Die faule Gährung oder Fäulnifs.

Obgleich viele organische Substanzen aller drey Arten von Gährung fähig sind, und unter bestimmten Umständen mehrere Perioden der Selbstentmischung durchlaufen, so gibt es doch wieder sehr viele, die gleich mit dem zweyten, und noch mehrere, die gleich mit dem dritten Grade ihre Veränderung beginnen.

A) *Weingährung.*

§. 683. Der Weingährung sind nur jene Pflanzen-

*) *Desfosses* (*Journ. d. Pharm. Nov.* 1829) nimmt noch eine vierte Art, nämlich die Schleim- oder Zuckergährung an, vermög welcher zuckerartige Flüfsigkeiten in Schleim verwandelt werden, welchen auch die Weine, gekochtes Stärkmehl, die Lohbrühen etc. unterworfen sind, und bei unachtsamer Zuckerraffinirung sich bedeutend Verlust an Product ergibt.

stoffe fähig, die Zucker*) oder Stärkmehl enthalten, welch letzteres aber auch während der Entmischung durch den vorhandenen Pflanzenleim in Zucker verwandelt wird. Alle Pflanzensäfte, die Zucker in ihrer Mischung enthalten, fangen nach einigen Stunden ihrer Auspressung zu gähren an; eine reine Zuckerlösung ist jedoch der Gährung unfähig; selbe beginnt erst dann, wenn ihr ein sogenanntes Ferment oder Gährungsstoff zugesetzt wird, der aber häufig in den Pflanzensäften schon enthalten, und gewöhnlich der Pflanzenleim (Kleber) ist, der aber mehr oder weniger durch eine andere stickstoffhältig organische Substanz vertreten werden kann.

Damit die Weingährung eintreten könne, sind folgende Bedingnisse nothwendig:

1) Ein gehöriger Grad der Flüssigkeit; zu dicke Fluida gähren gar nicht, und zu verdünnte gehen bald in Essig über; deswegen müssen süfse Pflanzensäfte eingedickt, und die Syrups hinlänglich dick seyn, um sie vor Gährung zu schützen; — durch hinlängliche Erhitzung gährungsfähiger Pflanzensäfte gerinnt die pflanzenweifs- und kleberartige Materie, und scheidet sich ab, wornach dieselben aufser Luftzutritt längere Zeit unverändert aufbewahrt werden können.

2) Eine Temperatur von etwa + 15° Reaum.; eine niederere Temperatur verhindert die Gährung ganz, oder sie geht nur sehr langsam vor sich; eine höhere Temperatur beschleunigt zwar die Gährung, aber sie leitet zu bald den zweyten Grad der Selbstentmischung ein.

3) Eine nicht zu geringe Quantität, denn selbe wird wegen Abkühlung zu oft unterbroehen, und gährt daher unordentlich.

4) Luftzutritt, jedoch nur zur Einleitung des Processes. Pflanzensäfte aufser dem Zutritte der Athmosphäre ausgepreßt, und in luftleere Räume gebracht, gähren gar nicht; der Kleber wird also durch eine geringe Absorbtion von Sauerstoffgas verändert, und befähigt, die Gährung einzuleiten; ist diefs geschehen, so kann bei Gegenwart des Ferments die Gährung auch

*) Dafs nicht alle Arten von Zucker, als die Manna, der Milchzucker, u. a. m. der Weingährung fähig sind, wurde schon gesagt.

aufser Luftzutritt statt finden, jedoch wird dann die Kohlensäure am Entweichen gehindert. Auch die Einwirkung einer voltaischen Säule leitet die Gährung, da hierdurch Wasser zersetzt wird, ein.

Die Phänomene, welche während der Weingährung vor sich gehen, sind folgende: Zuerst trübt sich die Flüfsigkeit, und diese — vorher klar — erscheint nun trübe, es fängt eine schwache Gasentwicklung an, die immer mehr zunimmt; hierdurch geräth die Flüfsigkeit in eine Art Bewegung, was mit einem schwachen Geräusch vor sich geht, während welchem auch die Temperatur der Flüfsigkeit sich über die der umgebenden Luft erhöht, was eine Volumensvermehrung zur Folge hat; das im Innern sich entwickelnde kohlensaure Gas adhärirt an die ausgeschiedenen festen Theile, wodurch diese in die Höhe gehoben werden, und an der Oberfläche der Flüfsigkeit einen Schaum bilden, von dem aus die Gasentwicklung nun erfolgt; die hierdurch wieder niederfallenden festen Theile werden neuerdings von eben aufsteigenden Gasblasen umgeben, und in die Höhe gehoben; allmälig nehmen diese Phänomene wieder ab, die höhere Temperatur verschwindet, festere Theile sammeln sich nun am Boden des Gefäfses, die Flüfsigkeit klärt sich, sie hat nun ihren süfsen Geschmack verloren, und eine berauschende Beschaffenheit angenommen, die vom gebildeten Alkohol herrührt; das Ferment disponirt nämlich während der Gährung den aufgelösten Zucker — wie aber, ist nicht ermittelt *) —

*) Mehrere Chemiker halten die Gährung für einen electrischen Procefs; da aber alle Veränderungen der Körper, wie im 1. Abschnitt im Verlaufe der Betrachtung der Imponderabilien erörtert, sich zuletzt auf Kraftäufserungen (S. 119) zurück führen lassen, so ist durch diese Annahme eigentlich nichts näher erläutert worden; die Gährung überhaupt, und vorzugsweise die geistige, erscheint demnach als ein complicirtes und besonders potensirtes Spiel der den Stoffen zukommenden Thätigkeiten, durch dessen Conflict sich jene

zur Zersetzung, aus dessen Bestandtheilen sich nach *Gay Lussac* und *Döbereiner*, wie S. 514 Anm. erwähnt, nur Alkohol und Kohlensäure bildet. Vergleicht man die Zusammensetzung des Zuckers, des Alkohols, und des Aethers mit Berücksichtigung der übrigen hierbei sich bildenden Producte, so ergibt sich, dafs, da der wasserfreye Zucker nach *Berzelius* aus 12 Atomen Kohlenstoff, $10\frac{1}{2}$ Atomen Wasserstoff, und 10 Atomen Oxygen, der Alkohol aber aus 2 Atomen Kohlen-, 3 Atomen Wasser- und 1 Atome Sauerstoff — oder nach der Ansicht einiger Chemiker aus 2 Verhältnifsen ölbildendem Gas, und 1 Verhältnifs Wasser — besteht (welcher durch Umwandlung in Aether dergestalt verändert wird, dafs ihm die Hälfte des Wassergehaltes, oder die Bestandtheile hierzu entzohen werden, wornach also 2 Atome ölbildendes Gas und $\frac{1}{2}$ Atom Wasser den Aether constituiren, oder in letzterem sind wenigstens die Bestandtheile in dem Verhältnifse vorhanden, um diese beiden Körper bilden zu können); dafs bei der Gährung der Zucker sich entweder dergestalt verändere, dafs 4 Atome Kohlen mit 8 Atomen Sauerstoff Kohlensäure bilden, die entweicht, während die übrigen 8 Kohlenstoff, 2 Sauer- und $10\frac{1}{2}$ Wasserstoff noch so viele Bestandtheile vom Wasser (oder Ferment) aufnehmen müssen, dafs auf 2 Atome Kohlen - 3 Verhältnifs Wasser- und 1 Atom Sauerstoff kommen, oder, was dasselbe ist, dafs jedem Antheile Kohlen - ein Verhältnifs Wasserstoff entspreche, und so viel des letztern und Sauerstoff noch vorhanden sey, um auf 2 Verhältnifse ölbildendes Gas einen stöchiometrischen Antheil Wasser bilden zu können; hierbei wird zwar $\frac{1}{2}$ Verhältnifs Wasserstoff überschüssig, allein dieses entweicht entweder als solches (oder als Hydrothiongas, das sich auf eine noch unbekannte Weise aus den Bestandtheilen des Traubensaftes erzeugt, wie meh-

Zusammensetzungen eigener Art bilden, unter welchen sich der Alkohol auf keine andere Weise producirt.

rere Versuche mit dem aus der Maische entweichenden Gase gezeigt haben), oder es bilden sich zugleich vegetabilische Säuren, als Essig-, oft auch Aepfel- und Weinsteinsäure, welche jedoch nicht Producte des Gummis, oder des Extractivstoffes sind, da diese in Menge und Qualität unverändert bleiben; oder ein verhältnifsmässiger Antheil Kohlenstoff *), der, um Alkohol zu bilden, nicht genug Oxygen und Wasserstoff findet, geht (mit den Bestandtheilen des Ferments?) andere Verbindungen ein. Aus diesem läfst sich folgern, dafs die Zersetzung des Zuckers bei der Weingährung nicht so einfach ist, als angegeben wird, und dafs man nie die berechneten Quantitäten Alkohol und Kohlensäure erhalten könne; da man ferner die Wirkung des Ferments, und die Veränderung **), die es während der Gährung erleidet, nicht kennt, so ist es um so mehr erwiesen, dafs die Theorie der Weingährung noch ganz in Dunkel gehüllt ist.

Der nach vollendeter Weingährung sich absetzende feste Antheil heifst Hefe, auch Ferment oder Gährungsstoff, da derselbe die Gährung eines neuen Antheils Zucker veranlassen kann; diese Hefe hat sich, wie schon vorhin gesagt, aus dem in den Pflanzenstoffen vorhandenen Kleber durch Einfluss der Atmosphäre gebildet, und zwar in gröfserer Menge, als zur Umwandlung des eben vorhandenen Zuckers nothwendig ist, daher sich der Ueberschufs nach vollendeter Gährung absetzt. Nach Beschaffenheit der Flüfsigkeit, woraus sich die Hefe abgesetzt hat, erhält sie verschiedene Beimengungen, vom Bier das Hopfenharz, vom Wein andere Beimengungen (siehe *Braconnot*

*) Dafs auch Kohlenstoff mit dem entweichenden Gase mitgerissen wird, ist deutlich an dem schwarzen Anfluge, womit alte Weinkeller versehen sind, zu entnehmen.

**) Dafs das Ferment eine Zersetzung während der Gährung erleide, ergibt sich daraus, dafs nur eine bestimmte Menge Zucker durch eine gewisse Quantität Ferment — nach *Thenard* brauchen 100 Theile des erstern 2,5 des letztern — in Gährung gebracht werden, und dafs nur dann der Ueberschufs desselben eine neue Gährung einleiten kann.

in *Geigers* Magazin 35. B. S. 249.) Man kann dieses Ferment ziemlich rein — nämlich nur in Verbindung mit einer dem Hordein ähnlichen Substanz — abscheiden, wenn man die Hefe sammelt, und mit kaltem Wasser so lange wäscht, bis dieses geschmacklos abläuft, wornach man den Rückstand auspreſst und trocknet; es bleibt dann eine grauweiſse, geruch- und geschmacklose, feste, durchscheinende, hornähnliche Masse zurück, die im Wasser unlöslich ist, aber damit ein Hydrat bildet, welches dann eine klebrige Masse darstellt, die aus kleinen durchsichtigen Körnern besteht; durch heiſses Wasser, Alkohol, Säuren etc., wird ihr die Gährungsfähigkeit mehr oder weniger benommen, diese durch starkes Austrocknen bedeutend vermindert, und endlich, so wie durch Kochen mit Wasser ganz vernichtet. Mit Zucker zusammengerieben, bildet sie eine syrupartige Masse, die nur unter Zusatz von Wasser in Gährung übergeht *); sich selbst in feuchtem Zustande überlassen, geräth sie in Fäulniſs.

Um wieder auf die gegohrene Flüſsigkeit zu kommen, so enthält diese den gebildeten Alkohol im Wasser aufgelöst, aufserdem die übrigen Substanzen, welche durch die Gährung keine Veränderung erlitten haben, daher auch Zucker, wenn nicht genug Ferment vorhanden war; dieselbe kann daher nach Beschaffenheit des der Gährung unterworfenen Fluidums verschiedene andere Bestandtheile enthalten; unter den gegohrenen Flüſsigkeiten ist der Wein diejenige, welche aufser dem Alkohol noch ziemlich verschiedene Beimischungen in sehr veränderlichen Quantitäten enthält, daher der so groſse Unterschied zwischen den an verschiedenen Orten und Gegenden wachsenden Weinen,

*) Setzt man einer in Gährung befindlichen Flüſsigkeit desoxydirende Substanzen, als schweflige Säure und deren Salze, dann andere Salze, besonders Kochsalz, oder Senfmehl, oder das daraus gepreſste Oehl, und ähnliche scharfe und bittere Pflanzenstoffe zu, so wird die Gährung unterbrochen; eben so wenn man die Flüſsigkeit, nachdem die Gährung bis über die Hälfte vorgerückt ist, filtrirt, oder sonst bedeutend abkühlt; einige vegetabilische Säuren, besonders Citronen- und Weinsteinsäure befördern sie.

wie im 2. B. S. 609 u. s. f. umständlicher angegeben. Im Allgemeinen enthält der Wein aufser dem Alkohol und Wasser, wie angezeigten Ortes gesagt, noch unveränderten Zucker, Gummi, extractive und färbende Theile, vegetabilische Säuren und Salze; vermöge des noch vorhandenen Zuckers erleiden die Weine eine stille oder Nachgährung, wodurch der Alkohol vermehrt, der Zuckergehalt vermindert, und in dem Verhältnifse das 2fach weinsteinsaure Kali in Verbindung mit weinsteinsauerm Kalk, Extractabsatz, und andern fremden Theilen als roher Weinstein *) abgesetzt wird; zu gleicher Zeit bildet sich ein eigenthümliches Aroma von unbekannter (wahrscheinlich aber ätherisch öhliger) Natur, das dem Weine einen besonders angenehmen Geruch, und eine Lieblichkeit mittheilt, die die Weinkenner Blume nennen; auch durch das Aufbewahren in hölzernen Fässern wird der Alkohol vermehrt, da das Holz die wässerige Feuchtigkeit einsaugt, die von der Oberfläche verdunstet, daher der Wein an Volumen abnimmt, und zugefüllt werden mufs; dieselbe Erscheinung findet statt, wenn man den Wein in ein Glasgefäfs füllt, dessen Mündung luftdicht mit einer feuchten Ochsenblase verschlossen wird, durch welche das Wasser verdunstet, und den Wein stärker zurück läfst; jedoch hängt die Güte des Weines keineswegs von der Menge des gebildeten Alkohols, sondern von einem gewissen Verhältnifs und Beschaffenheit der Nebenbestandtheile, insbesondere des Aromas ab; die in südlicheren Gegenden wachsenden Weine sind nicht allein alkoholreicher, sondern auch milder, weil sie mehr Zucker und weniger Säure enthalten, daher saure Weine aus nördlichen Gegenden

*) Derselbe enthält sonach die vom Ferment aufgenommene stickstoffhältige Substanz, die gleichfalls im Weingeist sich nicht mehr aufgelöst enthalten kann (S. 1086), ferner sauern weinsteinsauern Kalk, nach Beschaffenheit des Weines auch andere Salze und mehere organische Substanzen.

am ersten der Verschlechterung unterworfen sind; jedoch auch einige südliche Weine lassen sich nicht lange halten; dieſs rührt theils von der Behandlung des Mostes, theils von einigen andern Umständen her, wodurch der Wein veranlaſst wird, anstatt eine stille Weingährung die saure Gährung zu erleiden. Wenn man die Weintrauben am Stocke, oder auf Stroh gelegt, so lange eintrocknen läſst, bis sie runzlich zu werden anfangen, oder wenn man dem Moste durch Kreide die Säure benimmt, oder ihm Zucker, Syrup u. dgl. zusetzt, so wird der Zuckergehalt vermehrt, und man bekömmt, durch nachfolgende Gährung einen stärkern Wein, der dann Stroh-, Sect- und Ausbruchwein genannt wird. — Füllt man die Weine vor vollendeter Gährung in Flaschen, die man dann gut verkorkt, so erhält man die moussirenden, oder schäumenden Weine, die nämlich einen beträchtlichen Gehalt an Kohlensäure, der nicht entweichen konnte, besitzen, welche beim Oeffnen der Flaschen gasförmig entweicht, und so einen Theil der Flüſsigkeit in Schaum verwandelt; von solcher Beschaffenheit ist der Champagner Wein.

Mit den eigentlichen Weinen haben die Obstweine Aehnlichkeit, die nämlich aus dem Safte verschiedener Früchte bereitet werden, wozu vorzüglich Aepfel, Birnen, Kirschen, Schlehen, Pflaumen, Johannis-, Erd-, Maul-, Stachel-, Heidelbeeren und noch einige andere Früchte geeignet sind: da mehrere derselben nicht reich genug an Zucker sind, so setzt man wohl auch dem ausgepreſsten Safte eine concentrirte Zuckerlösung, und, um die Gährung zu beschleunigen, gut ausgewaschene Bierhefe zu. Die gegohrene und geklärte Flüſsigkeit wird dann in Fässer oder Flaschen überleert, und an einem kühlen Orte aufbewahrt. Unter dieser Art Weine wird am häufigsten der Cider, aus reinem Aepfel- und Birnensafte dargestellt, und der Meth getrunken; letzterer wird aus aufgelöstem Honig, dem man einige aromatische Pflanzentheile, als

Rosmarin, Thymian, Lorbeerblätter, u. s. w. dann geröstetes Brod in Bierhefen getaucht, zusetzt, bereitet, in welche Flüfsigkeit man noch einige Säckchen mit Gewürzen hängt.

Das Bier ist ein bekanntes gegohrenes Getränke, das aus gemalzten Getreidearten, mit Zusatz von Hopfen oder bittern Kräutern bereitet wird; das Getreide, besonders Gerste, wird nämlich zuerst 24 — 48 Stunden in kaltes Wasser so lange eingeweicht, bis sie sich zwischen den Fingern zerdrücken läfst, worauf man sie heraus nimmt, und auf der Malztenne bei 15 Zoll hoch aufschichtet; es erfolgt bald eine Temperaturserhöhung, weswegen die Gerste öfters umgeschaufelt werden mufs; dabei fängt die Gerste unter Absorbtion von Sauerstoffgas, und Entwicklung von Kohlensäure zu keimen an; hat der Keim ungefähr $\frac{3}{4}$ von der Länge des Gerstenkorns erreicht, so mufs das fernere Zunehmen desselben unterbrochen werden, was entweder durch Aussetzen in dünnen Lagen der Luft und Sonne, oder mittelst künstlicher Wärme geschieht; die Gerste heifst nun Malz, und zwar im ersten Falle Luft-, im zweyten aber Dörrmalz. Während dem Malzen wird durch Hülfe der Wärme und des Klebers das Hordein in Stärkmehl, und zum Theil in Gummi und Zucker umgewandelt, welch letzterer im Verlaufe der nachfolgenden Operation sich immer noch vermehrt; wegen der theilweisen Umwandlung des erstern in letztern hat auch das Malz einen süfsen Geschmack. Das Malz wird nun geschroten, d. h. in einer Mühle zerbrochen, dann in einer Bottich Anfangs mit lauem, dann immer heifserm Wasser extrahirt, in welchem sich die zuckerigen, stärkmehl- und eyweifsartigen Bestandtheile, und zum Theil auch der Kleber auflöst, während welchem auch die Umwandlung des Stärkmehls in Zucker fortgeht, denn die Flüfsigkeit nimmt merklich an Süfsigkeit zu, was noch weiter während dem Einkochen derselben — nun Würze genannt — fortwährt; um die Neigung derselben zum Sauerwerden zu verhindern,

und zugleich dem Bier einen angenehm bittern Geschmack mitzutheilen, setzt man während dem Kochen Hopfen — leider mit andern bittern Pflanzentheilen gemengt — zu, wornach man die gehörig concentrirte Würze so schnell als möglich abzukühlen sucht, was im sogenannten Kühlschiffe unter Luftzutritt durch Ausschöpfen, Umrühren u. s. w. geschieht, sie darauf mit Hefen versetzt, und in die Gährungsbottich bringt, worin man sie so lange läfst, bis die Gährung abzunehmen beginnt, was man an dem Sinken der Schaumdecke bemerkt, in welchem Zeitpuncte die Flüfsigkeit in Fässer gefüllt, worin die Gährung vollendet wird, das Bier sich klärt, und die Hefen ausstöfst. Die schwachen Biere müssen bald nach der Gährung getrunken werden, die starken Lagerbiere werden der stillen Gährung überlassen, während sich die Bestandtheile inniger vereinigen, aller Zucker vollends in Weingeist übergeht, und alle Hefen vollständig ablagern, wornach sie geistiger, aber weniger nahrhaft geworden sind.

Das reine Bier enthält aufser seinen Hauptbestandtheilen, welche Wasser und Alkohol, aber nur wenig Procent vom letztern sind, noch etwas Kleber, Stärkmehlgummi, Lupulin (S. 1186), braunen Extractivstoff, etwas Phosphor- und Essigsäure, dann phosphorsauern Kalk und Bittererde; die guten Biere enthalten einen grofsen Gehalt an Stärkmehlgummi, wodurch ihre Consistenz, Klebrigkeit, Haltbar- und Nahrhaftigkeit bedingt wird, daher sie nach dem Verdunsten eine bedeutende Menge extractartig braunen Syrup zurücklassen, wogegen der Rückstand von einem durch verschiedene Pflanzentheile bitter und berauschend gemachten Biere sehr unangenehm schmeckend ist.

Zum Arzneygebrauche (2. B. S. 609) mufs gutes, reines, abgelegenes Bier genommen werden.

§. 684. Branntwein ist eine gegohrene Flüfsigkeit, die aber durch Destillation von den übrigen nicht flüchtigen Bestandtheilen getrennt wurde. Wie 2. Band S. 611 gesagt, wird zur Bereitung des Wein-

geistes der Wein selbst, oder das sogenannte Weinlager oder Weinhefen, zuweilen auch die Weintrester, nachdem diese in neuerliche Gährung versetzt, einer Destillation unterworfen, oder man setzt verschiedene stärkmehl- oder zuckerhältige Früchte unter den hierzu gehörigen Umständen in Gährung, und unterwirft sie dann einer Destillation; am gewöhnlichsten wendet man hierzu Getreidearten, vorzüglich Roggen und Gerste, seltener Hafer und Weitzen, manchmal auch ein Gemenge derselben, ferner auch Erdäpfeln an, und setzt gewöhnlich $\frac{1}{8}$ Malz hinzu; in manchen Gegenden werden Zwetschken, Mais, Wachholderbeeren und Enzianwurzel zum Branntweinbrennen verwendet.

Die Branntweinbrennerey begreift folgende Operationen in sich:

a) Das Zerkleinern, welches bei Getreidearten in einer Mühle geschieht, und Schrotten, daher auch dieselben darnach Schrot genannt werden. Die Erdäpfel werden zuerst mittelst Dampf gekocht, und dann zwischen Walzen zerdrückt; andere Substanzen werden durch Stampfen und ähnliche mechanische Mittel zerkleinert.

b) Das Einteigen; hierzu wird in eine Bottich zuerst kaltes, dann heifses Wasser gegossen, so, dafs selbes eine Temperatur von ungefähr + 30° Reaum. besitzt, in welches man den Schrot etc. einrührt, bis das Ganze eine gleichförmig steife teigartige Beschaffenheit annimmt.

c) Das Einmaischen; der zu einem Teig angemachten Masse wird nämlich noch so viel kochend heifses Wasser zugemischt, dafs selbe eine Temperatur von ungefähr + 50° Reaum. annimmt, worauf man sie durch einige Zeit unter öfterm Umrühren stehen läfst, während welchem die Umwandlung der Stärke durch den Pflanzenleim eingeleitet wird, daher die Flüfsigkeit einen süfsen Geschmack annimmt; nun folgt

d) Das Stellen, nämlich die Maische wird mit so viel Wasser versetzt, bis sie eine Temperatur von ungefähr + 32° zeigt, wornach sie mit Hefe versetzt, die Bottich wohl bedeckt, der Gährung überlassen wird; ist diese vollendet, wirft die (säuerlich zu riechen anfangende) Flüfsigkeit nämlich keine Blasen mehr, wird ruhig, und obenauf klar, so wird die Maische wohl durchgerührt auf die Brennblase gebracht, und

e) Die Destillation begonnen, die so lange fortgesetzt wird, als noch etwas Geistiges übergeht, wobei man aber das Anbrennen der Maische wohl zu verhindern suchen mufs, was auf verschiedene Weise geschieht, und zwar indem man am Boden der Blase Stroh legt, oder oberhalb derselben einen Drahtkorb anbringt, oder die Maische durch fortwährendes Umrühren bis zum Sieden in Bewegung hält etc., am zweckmässigsten wird dieses aber durch Dampfdestillation bewirkt. Durch das Anbrennen, zu weit getriebene oder fehlerhafte Destillation bildet sich — wahrscheinlich durch Zersetzung des Klebers — ein eigenthümlich ätherisches Oehl, das sogenannte Fuselöhl *), welches sich aus einem sehr fuseligen Branntwein und aus dem in der Blase bleibenden Rückstande durch Zusetzung von Wasser und Abkühlung abscheidet, dem Weingeiste einen besondern unangenehmen Geruch, einen scharf anhaltenden Geschmack, und selbst auch schädliche Wirkungen mittheilt, von welchen er nur durch Versetzen mit Wasser, Stehen unter öfterm Umschütteln über Kohlenpulver, oder durch Digeriren mit etwas wenigem ($\frac{1}{30}$) Chlorkalk **), bis aller Fusel- und Chlor-

*) Selbes hat, je nachdem es aus Getreide, Kartoffeln, oder den Trestern der Weintrauben sich bildete, abweichende Eigenschaften.

**) Man hat in neuern Zeiten mancherley Mittel angegeben, um einen fuseligen Weingeist zu reinigen, und zwar indem man denselben mit Salz-, Schwefel-, Salpetersäure, Essig, Chlorkalk, Kalk, Kohle etc. digerirt und dann destillirt, welch letztere 2 das Fuselöhl aufnehmen, die übrigen Substanzen dasselbe zum Theil zerstören, zum Theil auf den Alkohol einwirken und sonach den übrigen Weingeist ätherhältig machen, der daher einen angenehmern Geruch (2. B. S. 612) besitzt, und das noch vorhandene Fuselöhl versteckt; sonst hat man noch Aetzkali, oder Aetznatronlauge, die ohne Zweifel gleichfalls das Oehl aufnehmen (da sich dieses aus dem Rückstande von der Destillation mit Schwefelsäure wieder abscheiden läfst, *Buchners* Repert. 15. B. S. 124), dann Alaun, welcher nach *Moldenhawer* den Weingeist leicht entfuseln soll, ferner Mandelkleyen, womit der Weingeist digerirt, dann abdestillirt wird, die aber begreiflicherweise nicht von bittern Mandeln seyn dürfen, weiters süfses Man-

geruch verschwunden ist, und darauffolgendes Abziehen gereinigt werden kann. — Die Gegenwart des Fuselöhles und der Essigsäure hat noch die besondere Wirkung, das specifische Gewicht eines schwachen Alkohols zu verringern, eines starken aber zu vermehren, daher letzterer nie zu einem so geringen specifischen Gewichte herabgebracht werden kann, als fuselfreyer; in einem starken Weingeiste läfst sich das Fuselöhl durch den Geruch und Geschmack nicht so leicht ermitteln, und von selbem durch Destillation trennen, wird er aber mit Wasser verdünnt, und dann einer Destillation unterworfen, so bleibt dieses gröfstentheils zurück; der Alkohol ist demnach nur dann als fuselfrey zu betrachten, wenn er mit $\frac{1}{10}$ seines Umfanges Wasser destillirt, einen Rückstand gibt, der mit mehr Wasser versetzt, nicht milchigt wird, und keinen fremden Geruch oder Geschmack besitzt.

Die zuerst übergegangene alkoholische Flüfsigkeit heifst, wie 2. Band S. 612 gesagt, Lutter; selbe enthält, nachdem die Maische mehr oder weniger mit

---

del-, oder statt dessen reines Olivenöhl in Anwendung gebracht, womit verhältnifsmässig der Weingeist geschüttelt, und durch 12 Stunden in gegenseitiger Berührung gelassen, während welchem durch ersteres dem letztern Fuselöhl entzogen, demnach wenn dieses erfolgt, das Oehl abgesondert wird; auch hat man den Weingeist mit Oehl zu destilliren vorgeschlagen, was aber minder zweckmässig seyn dürfte, endlich hat man noch mehrere andere Substanzen der Destillation beizusetzen angerathen, als: Geröstetes Brod, gebratene Aepfel, Milch, Galerte, fettes Rindfleisch etc. die aber mehr oder weniger entsprechend sind. Von der Voraussetzung ausgehend, der Weingeist dürfe keine fremde Beimengungen enthalten, ist die Reinigung, wie später angegeben wird, mit reiner Kohle und Kalk am meisten entsprechend, da er durch selbe nicht selbst verändert wird, oder von selben auch nichts aufnehmen kann. — Prof. *Kästner* hat in dessen Archiv 17 B. S. 222 die salpetersaure Silbersolution (S. 671) als empfindliches Reagens auf Fuselöhl angegeben, da ein dergleichen Oehl enthaltender Weingeist mit etwas dieser Salzlösung versetzt und dem Lichte ausgestellt, mehr oder weniger intensiv roth wird, während ein reiner Weingeist farbenlos bleibt.

Wasser angemacht war, einen ungleichen, aber selten über 10 Procent betragenden Alkoholgehalt, aufserdem etwas Essigsäure *), manchmal auch Ammoniak (besonders jener aus dem Runkelrübensaft), erstere weil meistens wegen dem während der Gährung statt gefundenen Luftzutritt vor beendigt geistiger die saure Gährung in einzelnen Theilen (S. 1204) eintritt, letzteres durch eine fäulnifsartige Zersetzung des Klebers; nach Beschaffenheit der der Gährung unterworfenen Substanzen kann die überdestillirte Flüfsigkeit ätherisch-öhlige Beimischungen enthalten, so der Zwetschkengeist (Slivowitz genannt), der Wachholder- und Enzianbranntwein, selbst der Rum, auch Taffia oder Rataffia genannt (aus dem Melasse oder Zuckersyrup), und der Arak (aus dem Reis oder Samen der Areca-Palme) dargestellt, und der Franzbranntwein oder Cognac, aus Wein erhalten, haben dergleichen ätherische Beimengungen, die dem alkoholischen Fluidum den Geruch mittheilen, welch letztere drey man jedoch oft auch aus gut gereinigtem Alkohol durch Destillation mit etwas Salpeter-**) oder Schwefelsäure, oder letzterer und etwas Essigsäure, wie auch unter Zusetzung von mancherley andern Substanzen künstlich erzeugt, und selben mittelst gebranntem Zucker Farbe und süfslich-mildem Geschmack mittheilt, welch erstere der Rum etc. von den eichenen Fässern aufgenommen hat.

Die durch wiederholte Destillation ***) mehr ent-

---

*) Welche dann während der Destillation Kupfer, Bley oder Zinn von den unreinen Destillirgefäfsen aufzulösen im Stande ist.

**) Destillirt man Weingeist über Kohlenpulver unter Zusatz von etwas Salpetersäure, so enthält das Destillat Blausäure.

***) In neuern Zeiten hat man mehr oder weniger complicirte Vorrichtungen erdacht, um gleich mittelst einer Destillation starken Weingeist darzustellen, deren Beschreibung in *Hermstädt's* Kunst der Branntweinbrennerey, in mehreren Heften

wässerte alkoholische Flüfsigkeit heifst nun Weingeist, welcher dann Handelswaare ist, und wovon im 2. Bande S. 1611 u. s. f. die Rede war; welcher vor der weitern pharmaceutischen Anwendung einer Reinigung unterworfen, und die vorschriftsmässig folgendermassen vorgenommen wird: 10 Pf. des käuflichen Weingeistes werden auf 1 Unze lebendigen Kalk und 8 Unzen Kohle gegossen, unter öfterm Umrühren damit in Digestion gelassen, dann die abgegossene Flüfsigkeit aus dem Wasserbade einer Destillation unterworfen; der übergegangene Weingeist wird einer abermaligen Destillation unterworfen, und während derselben in 3 Portionen abgetheilt, so, dafs der zuerst übergehende Antheil (bei + 14°) ein spec. Gew. = 0,830 oder 40° nach *Baumé* und den *Spiritus vini rectificatissimus* bildet; die 2. Portion mufs ein spec. Gew. 0,850 oder 35° *B.* besitzen, und stellt den *Spir. vini rectificatus* dar; das

---

von *Dinglers* polytechnischem Journal beschrieben sind. Durch Abtheilung des Destillats während der Operation in mehrere Portionen kann man Weingeist von verschiedener Stärke erhalten; die erste Portion heifst man gewöhnlich Vorlauf oder Vorsprung, und ist am stärksten; durch einen in dem Tubulus der Retorte angebrachten Thermometer kann man nach *Gröning* erfahren, von welcher Stärke der eben übergehende Alkohol ist, und welche Stärke das rückständige Fluidum besitzt, da der Siedepunct um so mehr steigt, je schwächer das Destillat wird. — Auch durch Einfüllen des Weingeistes in gut gereinigte, mit einem dünnen Ueberzuge von Hausenblasenlösung versehene, trockene Ochsenblasen, die man wohlverschlossen an einen trockenen warmen Ort hängt, besonders wenn man Schalen mit Aetzkalk versehen daneben stellt, kann man Weingeist dergestalt concentriren, dafs selber nur wenige Procente Wasser, nach *Kastner* auch ganz von selbem frey, enthält, da, wie S. 1206 gesagt, durch die Blase nur das Wasser mit wenig Alkohol verdunstet; zuletzt beginnt aber auch die Verflüchtigung des Alkohols, daher, wenn solches durch den Geruch zu bemerken ist, der Inhalt überleert werden mufs.

nun Nachfolgende mufs ein spec. Gew. = 0910 oder 25° *Baumé* haben, und ist der *Spir. vini vulgaris.*

Zu bemerken ist:

Der Zweck des Kalkes und Kohlenpulvers ist bereits angegeben, nämlich ersterer um die etwa vorhandene Essigsäure zu neutralisiren, beide um das Fuselöhl zu binden; damit diese Absicht erreicht werde, ist es aber nöthig, dafs selbe nur mit dem Weingeiste digerirt, nicht aber damit destillirt werde, denn während diesem, besonders gegen Ende der Operation und unvorsichtiger Feuerung geht das Fuselöhl mit über. Die Digestion des Weingeistes selbst mit besagten Ingredienzien kann nach Verhältnifs der Quantitäten in gläsernen Flaschen oder in hölzernen Fäfschen, jederzeit aber nur bei mässiger Wärme geschehen; die Destillation aber unternimmt man entweder aus Retorten oder zinnernen (wenigstens gut verzinnten) Vesiken, die am zweckmässigsten in einem zweyten dergleichen kupfernen Kessel, worin Wasser befindlich, wie S. 233 angegeben, eingesetzt sind, und erhitzt letzteres nur bis + 75° R. denn bei einer stärkern Hitze *) ginge auch zugleich viel Wasser über, und macht so das Destillat bald zu schwach, wie es auch stark erhitzt, so, dafs es wieder zum Verdampfen gebracht würde, aus welcher Ursache es auch nöthig ist, die Vorlagen gehörig kühl zu erhalten, um sonach die Condensation der Dämpfe zu bewirken. Als Vorlage selbst gebraucht man am besten einen Ballon, den man durch eine gleichschenklige Röhre noch mit einer *Woulfe*'schen Flasche in Verbindung setzt, damit in letzterer der in erstern nicht condensirte Weingeist sich verdichten könne. Sehr vortheilhaft kann man mit der Retorte oder Vesike mehrere (d. h. im Winter 2—3, im Sommer auch eine gröfsere Anzahl) *Woulfe*'sche Flaschen mittelst gleichschenkligen Röhren in Verbindung setzen, und die Abkühlung bis auf die letzte Flasche unterlassen, wo sich während der Destillation in den ersteren Flaschen schwächerer, in den letzteren aber stärkerer Weingeist condensiren wird, weil der flüchtigere Alkohol mit weniger Wasser verbunden, sich später verdichtet; je stärker der Weingeist früher war, desto alkoholreicher wird auch das Destillat in den letztern Flaschen

*) Legt man in die Vesike mehrfach gebogenen Messingdraht (S. 94), so geht die Verflüchtigung des Alkohols um so schneller vor sich.

seyn, demnach auch, um nichts durch Verdampfung zu verlieren, nicht nur sämmtliche Fugen gut verkittet, sondern auch die letzte Flasche kalt erhalten werden muſs. Verbindet man mit der mit dem zu rectificirenden Weingeist versehenen Retorte einen Ballon, in welchem man verhältnifsmässig starken Weingeist vorschlägt, und dann wie vorbeschrieben, mit einigen *Woulfe*'schen Flaschen, die man kühl erhält, so wird während der Destillation der im Ballon befindliche Weingeist durch das übergehende Destillat so weit erwärmt, daſs selber Alkohol entweichen läſst, der sich sonach in den übrigen Vorlagen condensirt; nur ist dann eine Sonderung des zuletzt übergehenden schwächern Antheiles zu machen, den man entweder, je nach Umständen, anderweitig verwenden oder gelegentlich mit destilliren kann; auch bei der Reinigung des Weingeistes mit Kohle kann man letztere mit etwas Wasser auslaugen, und die schwach alkoholische Flüſsigkeit auf Essig u. dgl. benützen.

§. 685. Zu vielen pharmaceutisch-chemischen Arbeiten wird absoluter Alkohol (*Alkohol absolutum*) gebraucht, den man sich am besten folgendermassen bereitet: Der bereits durch Destillation, wie angegeben, gehörig rectificirte Weingeist wird mit dem 4. Theile scharf ausgeglühtem, noch etwas heiſsem kohlensauerm Kali in eine nicht ganz hiervon voll werdende Flasche zusammengebracht, beide in öftern Zwischenräumen $\frac{1}{4}$ Stunde lang stark unter einander geschüttelt, darauf stehen gelassen, die über dem zerflossenen Salze befindliche Flüſsigkeit gehörig ab-, und auf eine neue, in einer 2. Flasche befindliche Menge kohlensaures Kali gegossen, wie vorher beschrieben verfahren, und dieſs so oft noch wiederholt, bis das letzt angewandte Salz nicht mehr feucht wird; nun wird in eine im Aschen- oder Sandbade befindliche Retorte bis auf die Hälfte ihres Inhaltes gut ausgeglühtes Calciumchlorid gebracht, und so viel von dem so vorbereiteten Weingeist aufgegossen, als das besagte Calciumchlorid, ohne flüſsig zu werden, zu verschlucken im Stande ist; mit der Retorte wird am besten ein tubulirter Spitzballon und noch eine Flasche, wie vorhin angegeben, und zwar dergestalt in Verbindung gesetzt, daſs man besagten Ballon in eine hölzerne Kühlgeräthschaft bringt, in dessen Boden die lange abwärts ge-

hende Abflufsröhre des Ballons eingekittet ist, an welche dann eine Flasche oder dergleichen schickliche Vorlage mittelst einer angefeuchteten Blase befestiget wird, jedoch kann dieses erst nach Abnahme einer geringen Quantität Destillats, nämlich 1 — 2 Loth geschehen, welche die, in der im Ballon etc. vorhandenen Luft befindlich gewesenen Wasserdämpfe condensirt enthält. So den Apparat hergerichtet, und die Kühlvorrichtung mit Eis angefüllt, wird nun bei gelindem Feuer so lange destillirt, als noch Alkohol von der gehörigen Stärke übergeht, das später Nachfolgende kann für sich aufgefangen und weiter verwendet werden. Die Aufbewahrung des Alkohols geschieht in Flaschen mit gut passenden Stöpseln an einem kühlen Orte.

Der Zweck obiger Behandlung ist nun, durch das Zusammenbringen des Weingeistes mit solchen Substanzen, die hygroscopisch (S. 358) sind, sonach leicht andern Stoffen Wasser entziehen, solchen zu entwässern, was sonach gröfstentheils mit dem kohlensauern Kali, vollends aber bei gehöriger Aufmerksamkeit durch das Calciumchlorid erfolgt, denn der letzte Antheil von Wasser läfst sich nur schwer entziehen, demnach auch die Destillation weder bei starker, noch zu schwacher Hitze vorgenommen werden mufs, weil nach *Sömmerrings* u. A. Erfahrungen der beinahe wasserfreye Alkohol etwas minder leicht als der verdünntere siedet, demnach es auch nothwendig ist, während der Operation das Destillat — was bei Anwendung des Spitzballons ohne Verlust von Educt statt findet — öfters abzunehmen, und bis auf + 14° R. gebracht, zu untersuchen, um sowohl die Operation zu leiten, als das Destillat nach der Stärke zu sondern; oft folgt dem absoluten stark wässeriger Alkohol, demnach hierauf Rücksicht zu nehmen ist; sollte er nicht die entsprechende Beschaffenheit haben, so mufs selber über einer neuen Menge Calciumchlorid destillirt werden. Um allen von besagtem Salze noch zurückgehaltenen Weingeist zu gewinnen, setzt man dem Retortenrückstand verhältnifsmässig Wasser zu, und destillirt denselben so lange, als noch alkoholisches Fluidum übergeht, das dann weiter benützt werden kann.

Man hat verschieden andere Stoffe zum Entwässern des Weingeistes, als Aetzkali oder Natron, Kalk, essigsaures Kali oder Natron, zerfallenes Glaubersalz, gebrannten Gyps oder Alaun,

trockenen Thon, geglühtes Kochsalz, u. s. m. vorgeschlagen und in Anwendung gebracht; allein selbe entsprechen minder dem Zwecke, als die beiden oben angewendeten Salze, denn entweder veranlassen sie eine partielle Zersetzung des Alkohols, wie das Kali, Natron und Kalk, oder ihre wasserbindende Kraft ist nicht so grofs, als es bei dem kohlensauern Kali und dem Chlorcalcium der Fall ist, demnach der mittelst selbem entwässerte Alkohol am wenigsten in seiner Beschaffenheit verändert wird; er enthält daher oft nur einen etwas unangenehmen Geruch, wahrscheinlich von etwas gebildetem Salzäther, der ihm durch Rectification über reinem Kohlenpulver benommen werden kann. Schliefslich ist zu bemerken, dafs die Darstellung des absoluten Alkohols an möglichst lufttrockenen, sonach nicht feuchten Tagen, und an eben so beschaffenen Orten mit vollkommen trockenen Apparaten vorzunehmen ist, und sonach letztere, wenn sie aus einem kalten Orte in das Laboratorium gebracht werden, vorher wohl auszutrocknen sind.

Die übrigen Pharmacopöen schreiben Weingeist von sehr abweichendem Alkoholgehalt und in mehrfacher Concentration vorräthig zu halten vor, was um so schwerer vergleichend, genau anzugeben ist, da die Bestimmung der Stärke nicht immer nach dem spec. Gew., sondern nach sehr abweichenden Aräometern, und häufig ohne Angabe der Temperatur, bei welcher die Schätzung geschehen sollte, angegeben ist.

§. 686. Der Alkohol bildet eine ungefärbte wasserhelle, dünne Flüfsigkeit, von eigenthümlich geistig flüchtigem, jedoch angenehmen Geruche, gleichem geistig brennenden Geschmacke und berauschender Eigenschaft; besitzt ein um so geringeres specifisches Gewicht, je wasserfreyer selber ist. Der gewöhnlich als absolut angenommene Alkohol hat eine Eigenschwere = 0,793, nur selten hat er 0791 *). Bis jetzt hat man den Alkohol noch nicht in festen Zustand versetzen können, obwohl dieses nach *Hutton* (jedoch nach einer nicht angegebenen Methode) statt finden kann; an der Luft zieht derselbe Wasser an, und zwar um

*) Nämlich wenn er ganz fuselöhlfrey ist, denn besagtes Oehl vermehrt das spec. Gewicht.

so begieriger, je feuchter die Atmosphäre selbst ist, während welchem auch ein Theil verflüchtiget wird. Mit Wasser läfst er sich in jedem Verhältnifse unter vorübergehender Trübung, Erwärmung und Volumensverminderung, aber mit Vermehrung des spec. Gew. mischen; er siedet bei + 62° Reaum. und läfst sich dann unverändert überdestilliren; in Berührung der Luft läfst er sich entzünden, und zwar um so leichter, je mehr er zuvor erwärmt wurde, da sich dann schon eine Atmosphäre von Alkoholdämpfen bildete, wo er nun bei Annäherung eines brennenden Körpers Feuer fängt, mit bläulichter Flamme seiner ganzen Oberfläche nach brennt, 3 Volumen Sauerstoffgas verbraucht, und sein doppeltes Volumen Kohlensäure und Wasser liefert, wornach also, wenn er rein war, nichts zurückbleibt, und er auch keinen Rufs *) absetzt; nur der unreine, d. h. fehlerhaft rectificirte Alkohol hinterläfst Kali, Kalk, oder entwickelt Essigsäure, Ammoniak etc. Wird Alkoholdampf mit Oxygengas oder atmosphärischer Luft gemengt, und dann entzündet, so erfolgt hierbei eine Explosion **). Durch eine unvollständige Verbrennung wird er aber auch in Essig (Lampen-) säure, eben so der Alkohol durch schwach befeuchteten Platinmohr (S. 656) vermög Anziehung von Sauerstoff aus der Luft in Wasser und

*) Wegen der nicht rufsenden Flamme wird der brennende Alkohol auch als Feuermaterial bei kleinen chemischen Operationen und auch zu technischen Zwecken gebraucht; die Hitze wird noch mehr gesteigert, wenn man in die Flamme desselben Sauerstoffgas bläst, daher dieses ein Mittel abgibt, bei Löthrohr- und andern Versuchen grofse Hitzgrade hervorzubringen.

**) Dieses bemerkt man unter andern auch an heifsen Sommertagen, wenn man eine halbvolle Weingeistlampe anzünden will, wo der im obern Raume befindliche Weingeist mit der zugleich vorhandenen atmosphärischen Luft sich entzündet und eine kleine Explosion hervorbringt.

Essigsäure verwandelt, worauf sich auch eine Methode, letztere zu erzeugen (S. 1030), gründet; vom trockenen Platinmohr wird aber der Alkohol absorbirt, verdichtet und später mit Feuererscheinung verbrennt, was auch durch die Glühlampe *) (S. 102) bewirkt wird; leitet man Alkohol durch glühende Röhren, so zerfällt er in Wasser, Essigsäure, brenzliches Oehl, mehrere Gasarten, besonders Kohlenwasserstoff- und Kohlenoxydgas, während auch Kohle abgesetzt wird. Mit vielen Stoffen geht der Alkohol im ersten oder zweyten Grade der chemischen Verwandtschaften, als mit Oehlen, Harzen, Balsamen, Phosphor, Jod, Säuren, Salzen etc. Verbindungen ein, demnach seine vielfache Anwendung in pharmaceutisch-chemischer und medicinischer Hinsicht. Insbesondere hat er eine grofse Neigung, sich mit Wasser zu vereinigen, daher derselbe solches aus der Luft und vielen aufgelösten Substanzen entzieht, wodurch diese häufig ausgeschieden werden, welche Eigenschaft man auch benützt, um die in Alkohol nicht löslichen, und in der Hitze veränderlichen Salze etc. crystallisirt zu erhalten. Herr Prof. *Meifsner* unterscheidet 2 Hydrate des Alkohols, deren erstes erhalten wird, wenn man beiläufig 88$\frac{1}{2}$ Mafs Alkohol mit 11$\frac{1}{2}$ Theilen Wasser vermischt; das Gemenge characterisirt sich als constante Verbindung, da es sich bei der Destillation (ohne Zusatz hygroscopischer Substanzen) unverändert, nämlich ohne Rücklassung von Wasser, überdestilliren läfst, und sich auch in trockener Luft gänzlich verflüchtigt; das zweyte Hydrat wird durch Vermischen von gleichen Raumtheilen Wasser und Alkohol gebildet, wobei die gröfste Verdichtung eintritt; die Mischungen aus Alkohol und Wasser zeigen Eigen-

*) *Döbereiner* hat unlängst die schöne Entdeckung gemacht, dafs der auf ähnliche Art, wie in der Glühlampe, verdampfende Alkohol eine mit Platin überzogene Glaskugel fortwährend im Glühen enthält, welche als Nachtlampe etc. dienen kann.

schaften, die zwischen beiden das Mittel halten; sie lösen demnach Substanzen auf, die nur allein im Alkohol, aber nicht im Wasser, und so umgekehrt löslich sind; die Flüchtigkeit des Gemisches ist geringer, als die des Alkohols, aber gröfser als jene des Wassers; ein geringer Wassergehalt erhöht den Kochpunct nicht, ja ein Alkohol, der nur 2 — 3 Procent Wasser enthält, ist flüchtiger, als der wasserfreye, und einer von 94 Procent eben so flüchtig, als der absolute, daher nur der von einem Weingeist unter 94 Proc. für sich — d. h. ohne Zusatz von hygroscopischen Substanzen — überdestillirte Antheil alkoholreicher, als der zurückbleibende ist.

Die gehörige Beschaffenheit des Alkohols, und so auch des officinellen Weingeistes ergibt sich aus der wasserhellen Beschaffenheit, dem rein geistigen Geruch, welchen er auch beim Verreiben mit der Hand nicht ändern darf, ferner dafs er die gehörige Stärke, somit das entsprechende spec. Gew. besitze, mit salpetersaurer Silbersolution dem Lichte ausgesetzt, nicht roth (S. 1212 Anm.) werde, keine saure oder ammoniakalische Reaction besitze, und sich leicht, sonach ohne allen Rückstand verflüchtige. — Wasserfreyer Alkohol soll insbesondere das mit selbem in Berührung gesetzte trockene, kohlensaure Kali nicht feucht machen.

Da es von grofser Wichtigkeit für den Apotheker ist, den Gehalt an absolutem Alkohol in einem Weingeiste zu wissen, so ist es nöthig, hierüber etwas umständlicher zu reden. Aufser mehreren (2. B. S. 614) angeführten, aber sehr unsichern empyrischen Methoden, hat man noch 3 andere, sich von der Stärke des Weingeistes zu überzeugen, nämlich:

a) Das specifische Gewicht der Flüfsigkeit.

b) Das *Baumé*sche Aräometer (S. 298), welches aber, wie an eben angezeigtem Orte, dann 2. B. S. 613 gesagt, ein sehr unsicheres Resultat gewährt; endlich

c) Eigends dazu verfertigte Alkoholometer, die den Procentengehalt eines Weingeistes an Alkohol, sowohl dem Gewichte als dem Raumumfange nach angeben; da das specifische Gew. einer alkoholischen Flüfsigkeit um so geringer ist, je mehr sie absoluten Alkohol besitzt, so läfst sich mittelst des Pyknometers oder Probegläschens (S. 295 u. s. f), oder mittelst der hy-

drostatischen Wage (S. 288), oder des Aräometers für specifisch leichtere Flüfsigkeiten (S. 299) die verschiedene Dichtheit derselben ausmitteln. Obgleich man nun unmittelbar schliefsen kann, dafs ein Alkohol, welcher specifisch schwerer ist, als ein anderer, auch einen gröfsern Wassergehalt besitze, so ist es doch auch oft nöthig, den Procentengehalt des Wassers und Alkohols zu wissen, wozu man Tabellen entworfen hat, aus welchen man alsogleich den Vergleich zwischen specifischem Gewicht und Procentengehalt entnehmen kann. Die vom Herrn Professor *Meifsner* gelieferte Tabelle theile ich also mit, da sie nach genau unternommenen Versuchen zusammen getragen ist. Die zweyte Columne nachstehender Tabelle zeigt den Procentengehalt dem Gewichte nach eines Alkohols oder Weingeistes vom specifischen Gewichte der ersten Columne bei + 14° Reaum. an, der Abgang hiervon ist Wasser; ein Weingeist von 0,830 spec. Gew. enthält demnach 87 Procent Alkohol und 13 Procent Wasser u. s. w.

Tabelle zur Beurtheilung des Alkoholgehaltes nach dem spec. Gewichte in Procenten dem Gewichte nach.

Specif. Gewicht.	Procent Gehalt.	Specif. Gewicht.	Procent Gehalt.	Specif. Gewicht.	Proc. Gehalt.
0,7932	100	0,8353	85	0,8704	70
0,7960	99	0,8376	84	0,8729	69
0,7988	98	0,8399	83	0,8755	68
0,8016	97	0,8422	82	0,8781	67
0,8045	96	0,8446	81	0,8806	66
0,8074	95	0,8470	80	0,8831	65
0,8104	94	0,8494	79	0,8855	64
0,8135	93	0,8519	78	0,8879	63
0,8166	92	0,8543	77	0,8902	62
0,8196	91	0,8567	76	0,8925	61
0,8225	90	0,8590	75	0,8948	60
0,8252	89	0,8613	74	0,8971	59
0,8279	88	0,8635	73	0,8994	58
0,8304	87	0,8657	72	0,9016	57
0,8329	86	0,8680	71	0,9038	56

Specif. Gewicht.	Procent Gehalt.	Specif. Gewicht.	Procent Gehalt.	Specif. Gewicht.	Proc. Gehalt.
0,9060	55	0,9467	36	0,9751	17
0,9082	54	0,9486	35	0,9763	16
0,9104	53	0,9505	34	0,9775	15
0,9127	52	0,9524	33	0,9786	14
0,9150	51	0,9543	32	0,9796	13
0,9173	50	0,9561	31	0,9806	12
0,9196	49	0,9578	30	0,9817	11
0,9219	48	0,9594	29	0,9830	10
0,9242	47	0,9608	28	0,9844	9
0,9264	46	0,9621	27	0,9860	8
0,9280	45	0,9634	26	0,9878	7
0,9308	44	0,9647	25	0,9897	6
0,9329	43	0,9660	24	0,9914	5
0,9350	42	0,9673	23	0,9931	4
0,9371	41	0,9686	22	0,9948	3
0,9391	40	0,9699	21	0,9965	2
0,9410	39	0,9712	20	0,9982	1
0,9429	38	0,9725	19	1,0000	0
0,9448	37	0,9738	18		

Hieraus läfst sich also nicht nur durch die Regel de tri entnehmen, wie viel in einer vorkommenden Menge Weingeist Alkohol dem Gewichte nach enthalten ist, und wie viel von letzterm aus ersterm durch Destillation erhalten wird, sondern auch, wie viel man Wasser und Alkohol braucht, um einen Weingeist von bestimmtem Procentengehalt dem Gewichte nach zu bekommen. Was in Bezug auf die Verminderung des Volumens, und der daraus folgenden Vermehrung des spec. Gew. bei Vermischung von Alkohol und Wasser zu wissen nöthig ist, mufs hier auf die vom Hr. Professor *Meifsner* bearbeitete Aräometrie, und so auch auf dessen Chemie 5. Bandes verwiesen werden, wo aus den in diesen Werken befindlichen Tabellen viele Berechnungen erspart werden können, die zu machen ein wissenschaftlicher Apotheker sowohl bei vorkommenden Arbeiten, die derselbe nicht auf Geradewohl unternehmen will, wie auch beim Ein- und Verkauf des Weingeistes zu

machen Gelegenheit hat, und wodurch er allein einen pecuniären Schaden vermeiden kann.

Sämmtlich vorkommende Angaben beziehen sich immer auf eine Temperatur von + 14° R.; da aber der Weingeist mehr als manch andere Flüfsigkeiten durch die Wärme ausgedehnt, und dadurch specifisch leichter, durch die Kälte aber verdichtet, und hierdurch specifisch schwerer wird, so ist bei Beurtheilung der Stärke eines Weingeistes, wie schon S. 303 bemerkt, immer hierauf Rücksicht zu nehmen, und durch künstliche Mittel die Normaltemperatur hervorzubringen zu suchen; da es indessen auch vortheilhaft ist, das veränderte Raumsverhältnifs und das neu angenommene spec. Gew. bei andern Temperaturen zu wissen, so theile ich hier die in Hrn. Prof. *Meifsners* Chemie 5. B. S. 772 befindliche Tabelle im Auszuge, nämlich nur von o bis + 20° mit; da über diese Temperaturen hinaus in den gewöhnlichen Fällen nur selten Proben vorgenommen werden. Die erste Columne nachstehender Tabelle zeigt den Procentengehalt des Alkohols nach Volumen an, die nächstfolgenden bezeichnen bei 6 verschiedenen oberhalb derselben angezeigten Temperaturen das betreffende spec. Gewicht und das diesem entsprechende Volumen an.

Temperatur.												
Procenten-Gehalt	0		+ 5		+ 10		+ 14		+ 15		+ 20	
	specif. Gew.	Volum.	specif. Gew.	Volum.	specif. Gew.	Volum.	specif. Gew.	Volum.	specif. Gew.	Volum.	specif. Gew.	Volum.
0	1,0008	99,92	1,001	99,90	1,0005	99,95	1,000	100,0	0,999	100,02	0,998	100,14
5	0,994	99,85	0,994	99,86	0,993	99,92	0,993	—	0,992	100,02	0,991	100,16
10	0,988	99,87	0,987	99,82	0,986	99,89	0,985	—	0,985	100,03	0,984	100,17
15	0,983	99,70	0,982	99,78	0,981	99,87	0,980	—	0,980	100,03	0,978	100,23
20	0,979	99,62	0,978	99,72	0,977	99,84	0,975	—	0,975	100,03	0,973	100,25
25	0,974	99,54	0,973	99,66	0,971	99,82	0,970	—	0,969	100,03	0,967	100,26
30	0,969	99,45	0,968	99,58	0,966	99,80	0,964	—	0,963	100,04	0,961	100,33
35	0,964	99,35	0,962	99,50	0,960	99,78	0,958	—	0,957	100,05	0,954	100,40
40	0,953	99,24	0,951	99,40	0,948	99,77	0,946	—	0,945	100,06	0,941	100,50
45	0,948	99,12	0,947	99,30	0,942	99,76	0,940	—	0,939	100,07	0,935	100,57
50	0,939	99,00	0,937	99,20	0,932	99,75	0,930	—	0,929	100,08	0,924	100,62
55	0,929	98,88	0,926	99,15	0,921	99,72	0,919	—	0,918	100,09	0,913	100,62
60	0,919	98,73	0,915	99,10	0,910	99,69	0,907	—	0,906	100,09	0,901	100,63
65	0,908	98,65	0,904	99,06	0,898	99,66	0,895	—	0,894	100,09	0,890	100,64
70	0,896	98,58	0,892	99,03	0,886	99,63	0,883	—	0,882	100,09	0,877	100,65
75	0,882	98,55	0,878	99,00	0,872	99,60	0,869	—	0,868	100,10	0,863	100,66
80	0,869	98,53	0,865	99,01	0,860	99,59	0,856	—	0,855	100,10	0,850	100,67
85	0,855	98,51	0,851	99,01	0,846	99,58	0,842	—	0,841	100,10	0,836	100,70
90	0,841	98,50	0,836	99,02	0,832	99,58	0,828	—	0,827	100,11	0,822	100,73
95	0,823	98,50	0,819	99,02	0,814	99,58	0,811	—	0,810	100,12	0,805	100,75
100	0,805	98,50	0,801	99,02	0,796	99,56	0,793	—	0,792	100,12	0,787	100,76

In vorkommenden Fällen wird man demnach beiläufig beurtheilen können, welchem Procentengehalte das bei andern Temperaturen gefundene spec. Gew. bei der Normaltemperatur von + 14° R. entspricht, und welches Volumen diesem zukömmt; allein eine genaue Bestimmung darf man von diesen Angaben nicht erwarten, da die Aräometer, womit gewöhnlich der Procentengehalt, oder das spec. Gew. dieser Flüfsigkeiten gefunden wird, durch den Wechsel der Temperatur gleichfalls einer Veränderung unterworfen, und daher nur bei + 14° R. mit Sicherheit zu gebrauchen sind. Beim Gebrauche dieser Tabelle können allenfalls auch zwey Fälle vorkommen, die durch Rechnung zu beantworten kommen, nämlich: Wenn die beobachtete Temperatur, aber nicht das spec. Gew. mit einer in der Tabelle angegebenen Zahl übereinstimmt, dann, wenn auch die Temperatur zwischen die in der Tabelle angegebenen Grade fällt; z. B. ein Alkohol zeigt bei 10 R. 0,938 spec. Gew., in der Tabelle findet man nun, dafs Alkoholgehalt zwischen 45 und 50 Procent liegt; zieht man, wie S. 1227 gesagt, das beobachtete spec. Gew. von der höchst höhern Zahl, nämlich von 0,942 ab, so bekömmt man den Unterschied 6; der Unterschied zwischen diesem und jenem, welcher den 50 percentigen anzeigt, beträgt 10; wenn nun 10 Grade einen Unterschied von 5 Procent verursachen können, so kann man auch entnehmen, dafs 6 Grade einem Gehalte von 3 Procent entsprechen werden, und dafs demnach dieser Weingeist bei jener Temperatur 45,3 Procent Alkohol besitzt; dafs dieses nur annäherungsweise genau ist, wird man leicht aus dem oben Gesagten zu beurtheilen wissen, weswegen man auch in den meisten Fällen durch beiläufige Bestimmung dem Mittel eben so nahe kommen, oder den wahrscheinlichen Gehalt anzugeben im Stande seyn wird, und diefs um so mehr, als eine genaue Bestimmung des specifischen Gewichtes in mehreren Dezimalstellen durch Aräometer fast unmöglich, und durch andere Mittel, wie die hydrostatische Wage und das Pyknometer, besonders für den minder geübten Pharmaceuten mit vielen Schwierigkeiten verbunden ist, daher auch die Bestimmung des Procentengehaltes eines Weingeistes zwischen den bezeichneten Temperaturen, ohne bedeutende Fehler zu befürchten, fast eben so genau (besonders in technischer und auch pharmaceutischer Hinsicht) durch beiläufige Schätzung als weitläufige Berechnung angegeben werden kann, wie folgendes Beispiel zeigt, nämlich ein Weingeist bei + 12° Reaum. zeigt ein spec.

Gew. von 0,938; der Alkoholgehalt desselben ist, wie wir schon wissen, zwischen 45 und 50; allein der Unterschied im spec. Gew. bei 10 und 14 R. beträgt, wie man aus der Tabelle ersieht, zwischen beiden geistigen Flüfsigkeiten nur 2; eine Temperatur von zwey Graden verändert das spec. Gew. nur um 0,001, vorausgesetzt, dafs die Veränderung hier gleichförmig erfolgt, ein Unterschied, der bei der gewöhnlichen Prüfung so leicht übersehen wird; man kann nun, wenn man das spec. Gew. eines 45 procentigen Alkohols = 0,941 und des 50 procentigen 0,931 setzt, und dann den Unterschied zwischen beiden und dem beobachteten spec. Gew. aufsucht, endlich die Proportion mit dem Unterschiede des Procentengehaltes = 5 macht, gleichfalls annäherungsweise den Procentengehalt des fraglichen Weingeistes ermitteln.

§. 687. Unter den besonderen Verbindungen des Alkohols und den Producten, die aus selben durch Einwirkung anderer Stoffe gebildet werden, sind folgende pharmaceutisch merkwürdig:

a) Alkohol und Ammoniak. Das Ammoniakgas wird, so wie mehrere andere Gasarten vom Alkohol absorbirt, allein die officinelle Verbindung (*Spiritus salis ammoniaci vinosus*, *Liquor ammonii vinosus*) wird, durch Zusammenmischen von 1 Theil reinem flüfsigen Ammoniak und 2 Theilen höchst rectificirten Weingeist dargestellt, womit die Vorschriften der meisten übrigen Pharmacopöen übereinkommen. Die Mischung ist Anfangs ungefärbt, kömmt im Geruche und Geschmacke mit den Bestandtheilen überein; mit der Zeit wird sie aber gelb, was auf eine theilweise Entmischung des Alkohols deutet.

b) Alkohol und Jod. Letzteres im erstern aufgelöst, bildet die sogenannte Jodtinctur (*Tinctura jodi*, *Alkohol jodii*), welche man nach Vorschrift der preufsischen Pharmacopoe durch Zusammenbringen von 48 Gran Jod und 1 Unze (= 480 Gr.) Weingeist erhält, welche Solution dann wohlverwahrt vorräthig gehalten wird. Nach Angabe der *Pharm. gallica*, *ferrarense et hassica* soll 1 Theil Jod in 12 Theilen Alkohol von 35° aufgelöst werden, nach welchen demnach diese als Arzneymittel gebrauchte Solution minder

jodhältig ist, was noch mehr nach dem bayerischen Dispensatorium der Fall, nach welchem 1 Theil Jod in 19 Theilen Weingeist aufzulösen ist.

Diese Tinctur hat eine rothbraune Farbe, den stechenden Geruch des Jods, einen eigenthümlich scharfen Geschmack mit unangenehm reizender Empfindung im Halse; durch längere Aufbewahrung, besonders unter Einwirkung des Lichtes wird sie blässer, endlich ungefärbt, und enthält dann Hydrojodnaphta, die sich durch partielle Zersetzung des Alkohols bildete, weswegen sie nur in geringerer Menge bereitet, und an einem kühlen Orte dem Lichte entzohen aufbewahrt werden mufs.

c) Alkohol und Phosphor. Die Auflösung des letztern im erstern findet innerlich und äufserlich medicinische Anwendung, und wird meist magistraliter verordnet, indem keine besondere Formel in den betreffenden Pharmacopöen angegeben ist. Was die Auflöslichkeit des Phosphors im Alkohol (und so auch im Aether) betrifft, wird selbe verschieden angegeben, worauf ohne Zweifel die Stärke des letztern Einfluss hat, demnach von ersterm um so mehr aufgenommen werden kann, je wasserfreyer der Weingeist ist; im Allgemeinen werden von einer Unze desselben 2 — 4 Gran Phosphor aufgenommen; die Auflösung selbst wird dergestalt vorgenommen, dafs man den auf die S. 430 beschriebene Weise zertheilten Phosphor schnell zwischen feinem Fliefspapier getrocknet in ein Glasfläschchen bringt, den Weingeist von wenigstens 0,830 spec. Gew. aufgiefst, wovon aber das Fläschchen nicht voll werden darf, dieses dann mit einem Korkstöpsel versieht, in ein mit heifsem Wasser versehenes Gefäfs hält, und unter häufigem Schütteln und zeitweiliges Oeffnen des Fläschhens (um eine grofse Ansammlung von Dämpfen zu verhindern) die Auflösung zu bewirken sucht, wornach man die Solution von dem etwa noch Ungelösten abgiefst, und weiter verwendet. Hierbei ist jede starke Erhitzung des Weingeistes zu ver-

meiden, wie auch die Operation entfernt von mit Flamme brennenden Körpern vorzunehmen.

d) Alkohol und Kali bilden die Kali-, Weinstein- oder scharfe Spiefsglanztinctur, von welcher S. 962, dann 612 in der Anm. die Rede war.

e) Alkohol und Blausäure bilden die alkoholisch-medicinische Blausäure, die S. 533 abgehandelt wurde.

f) Alkohol und Chlor. Chlorgas wird vom Alkohol in grofser Menge unter Wärmeentwicklung absorbirt; die Flüfsigkeit erscheint Anfangs grünlicht, dann gelb, endlich ungefärbt und enthält nun schwere Salznaphta, Salzsäure, Essignaphta und eine geringe Menge einer harzigen Materie, die sich sämmtlich vermög Zersetzung des Alkohols durch das Chlor gebildet haben, denn (*Pfaff* in *Schweiggers* Journal der Chemie 25. B. S. 204) zuerst entzieht ein verhältnifsmässiger Antheil Chlor dem Alkohol Hydrogen, um Salzsäure zu bilden, dadurch werden die noch übrigen Bestandtheile des Alkohols veranlafst, sich in Essigsäure, Wasser, Aether und öhlbildendes Gas zu verwandeln, welch letzteres mit dem noch übrigen Chlor die Chlornaphta bildet; besagter Aether und Essigsäure vereinigen sich gleichfalls zu Essignaphta; die Bildung der harzigen Substanz erfolgt wahrscheinlich durch eine weitere Zersetzung der Naphta.

Oehlbildendes Gas und einige Metallchloride zusammengebracht, bilden gleichfalls Chlornaphta. Selbe gewöhnlich auch schwerer Salzäther *) genannt, kann

*) Mehrere Chemiker, besonders *Gmelin* machen einen Unterschied zwischen Aether und Naphta: Aether nennen sie nämlich jene Flüfsigkeit, welche durch Einwirkung der Mineralsäuren auf den Alkohol mit Hülfe der Wärme entsteht, aus welch letzterm durch verändertes Mischungsverhältnifs jenes Fluidum gebildet wird, das demnach nichts von den zu ihrer Bereitung verwendeten Säuren enthält; Naphten enthalten dagegen die zugesetzten Säuren in verändertem oder unverändertem Zustande; wenn Säuren auf

auch durch Zusammenbringen von Chlor und Aether, indem man ersteres in letztern leitet, dargestellt werden, wo sich Wasser und besagte Verbindung bildet; gewöhnlich wird dieselbe durch eine Destillation von Kochsalz, Manganhyperoxyd, Vitriolöhl und Weingeist erzeugt, welch erstere 3 Substanzen man in dem Verhältnifse, als sie zur Chlorbereitung nothwendig sind, anwendet, jedoch das Vitriolöhl mit seinem gleichen Gewichte Alkohol behutsam vermengt, und erkaltet auf obiges in einer tubulirten Retorte befindliches Gemenge einträgt, wornach man mit zuvor angelegtem und kühl erhaltenem *Woulfe*'schen Apparate, dessen Flaschen durch gleichschenklige Röhren communiciren, die Destillation rasch, aber doch vorsichtig beginnt,

---

Alkohol mit Hülfe der Wärme einwirken, so können vorzüglich 4 Fälle eintreten, entweder wird

a) Die Säure vom Alkohol aufgenommen, aber letzterer läfst sich, aufser wenn die Säure mit verflüchtigt wird, wie es z. B. bei der Blausäure der Fall ist, durch Destillation unverändert trennen; darunter gehören vorzüglich die meisten vegetabilischen, die Bor- und einige andere Säuren, die demnach für sich keinen Aether oder Naphta bilden können, ausgenommen wenn zugleich Schwefelsäure vorhanden ist, durch deren disponirende Einwirkung selbe gebildet werden, welche man aus Aether und den Pflanzensäuren bestehend ansieht, die theils in die Vorlage übergehen, theils, wie die Citronen-, Weinstein- und Aepfelsäure Naphta im Rückstande bleiben.

b) Die Säuren zersetzen den Alkohol, aus dessen Bestandtheilen sich Aether bildet, ohne dafs die Säure mit in Verbindung ginge, worunter vorzüglich die Schwefel-, Phosphor-, Arsenik- und Flufsborsäure gehören.

c) Säure und Alkohol zersetzen sich wechselweise, es bildet sich Aether, und die Säure geht in verändertem Zustande mit in die Verbindung als Naphta, wie besonders die Salpeter- und Salzsäure.

d) Die Säure zersetzt den Alkohol, geht aber unverändert in Vereinigung und bildet Naphta, wie die Essig-, Sauerklee- und Ameisensäure.

während welcher besagte ätherische Verbindung gebildet wird, die sich in der Vorlage condensirt; um sie aber von anhängenden fremden Beymischungen zu befreyen, wird sie mit Wasser vermischt, dann mit etwas kalihältigem, später mit reinem Wasser gewaschen, und nöthigenfalls über etwas reiner Bittererde rectificirt. — Der Vorgang bei dieser Operation ergibt sich aus dem Vorbesagten; das aus dem Kochsalze mit Hülfe der Schwefelsäure und des Manganhyperoxydes ausgeschiedene Chlor zersetzt den Alkohol dergestalt, dafs ein Antheil Hydrogen mit einer entsprechenden Menge Chlor Salzsäure, ein anderer Theil desselben und Oxygen Wasser bildet, während sich auch etwas Essignaphta, oder nach *Döbereiner* Sauerstoffäther erzeugt, wornach das übrige Chlor mit dem noch vorhandenen Kohlen- und Wasserstoff, die zu öhlbildendem Gas in Verbindung treten, den Chloräther constituiren. Durch Behandlung mit reinem und kalihältigem Wasser werden die übrigen Operationsproducte entfernt.

Selber bildet eine farbenlose öhlartige, nicht sauer reagirende Flüfsigkeit von angenehmen ätherisch aromatischem Geruche, und gleichem, etwas bitterlich kühlendem, gewürzhaftem Geschmacke; ist specifisch schwerer als das Wasser, in selbem nur wenig, leicht aber im Weingeist löslich, sonst flüchtig, doch minder als letzterer, kocht aber unter + 80° R., erleidet an der Luft keine Veränderung, ist entzündlich, brennt mit grüner Flamme unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen, durch Salpeter- und Schwefelsäure, dann Aetzkali wird er zersetzt, eben so durch glühende Röhren geleitet. Die schwere Salznaphta findet für sich keine medicinische Anwendung, wohl aber in Verbindung mit Weingeist unter den Namen

§. 688. Versüfster Salzgeist, Salzäthergeist, Chlornaphtaweingeist (*Spiritus salis dulcis*, *Spiritus aetheris muriatici*, *Spiritus muriatico-aethereus*). Dieses von *Scheele* zuerst dargestellte Präparat wird nach der östr. Pharmac. von 1794 dergestalt bereitet, dafs man

5 Unzen concentrirte Salzsäure, 3 Unzen höchst rectificirten Weingeist und 1½ Unzen schwarzes Manganoxyd einer Destillation unterwirft, und die erhaltene Flüfsigkeit mit Zusatz von etwas kohlensauerm Kali rectificirt. Die preufsische Pharmacopöe gibt nachfolgende zweckmäfsige Vorschrift: 16 Unzen Kochsalz, 6 Unzen Manganhyperoxyd, beide gepulvert werden in eine Retorte gebracht, darauf ein Gemenge von 12 Unzen Vitriolöhl und 48 Unzen höchst rectificirten Weingeist (v. 0,830) vorsichtig gegossen, und nun nach angelegtem, gehörig verkittetem Ballon — den man noch mit einer 2halsigen Flasche durch ein gleichschenkliges Rohr verbinden kann — 36 Unzen (bei einer den Siedepunct des Wassers nicht viel übersteigenden Temperatur) abdestillirt; das Destillat rectificirt man zur Reinigung über 1 Unze gebrannter Magnesia; mit welcher Vorschrift die meisten übrigen Pharmacopöen, nur in etwas abweichender Quantität der Ingredienzien übereinkommen.

Der Vorgang kömmt mit jenem der Chlornaphta überein, nur dafs, da hier mehr Weingeist angewendet wurde, sich besagte Naphta mit diesem überschüfsigen Alkohol vereinigt und den Salzätherweingeist darstellt; um selben mit den übrigen Operationsproducten nicht zu verunreinigen, ist es nöthig, die Destillation, ehe noch alle Flüfsigkeit übergegangen ist, zu unterbrechen, und das Destillat, wie angegeben, zu reinigen.

Dieses Präparat bildet eine ungefärbte wasserhelle Flüfsigkeit von angenehmen, süfslich gewürzhaftem Geruch, und gleichem, nur schwach bitterlichem Geschmack, zeigt ein spec. Gew. v. 0,835 — 0,850, wird an der Luft nicht sauer, läfst sich mit Wasser und Weingeist mischen, und erhitzt vollständig verflüchtigen.

Fehlerhaft ist selbes, wenn es sauer reagirt, mit kohlensauerm Kali aufbrauset, mit salpetersaurer Silberauflösung alsogleich eine Trübung verursacht und sich nicht gänzlich verflüchtiget. — Zündet man diese Flüfsigkeit an, läfst sie eine Weile

fortbrennen, löscht die Flamme dann aus, so reagirt der Rückstand mit salpetersaurer Silbersolution stark auf Salzsäure, wodurch sie vom Salpeteräthergeist, welcher statt jener gegeben worden wäre, unterschieden ist.

Vermengt man gleiche Raumtheile concentrirte Salzsäure und Alkohol, oder leitet in letztern bis zur Sättigung erstere in gasförmigem Zustande, und destillirt dann das Gemische wie vorbeschrieben, jedoch sehr vorsichtig, und bei sehr kalt erhaltenen Vorlagen, oder unterwirft man 2 Theile Kochsalz mit einem Gemische von 1,7 Theilen Vitriolöhl und 1 Theil Alkohol, oder auch ein Gemische von letzterm und einem Chlorid von Zinn, Wismuth, Arsenik oder Eisen einer Destillation: so ist das Product nach gehöriger Entfernung der anhängenden Säure, Wasser und Weingeist, durch Behandlung mit schwacher Kalilösung eine andere Art ätherischer Flüssigkeit, leichter Salzäther oder Chlorwasserstoffnaphta genannt, die gleichfalls farbenlos ist, einen starken, nicht ganz angenehmen ätherischen Geruch, und süfslich gewürzhaften, etwas knoblauchartigen Geschmack, und ein spec. Gew. von beiläufig 0,805 bis 0,845 besitzt, sehr flüchtig ist, so, dafs das Aufbewahrungsgefäfs im Sommer, oder mit warmer Hand angefafst, mit Explosion zertrümmert wird, sich in 50 Theilen Wasser und in jedem Verhältnifse Alkohol auflöst; durch einen flammenden Körper entzunden, brennt dieser Aether gleichfalls mit grüner Flamme unter Entwicklung von Salzsäure; durch Schwefel- und Salpetersäure, dann durch Aetzalkalien wird er gleichfalls zersetzt; durch glühende Röhren geleitet, zerfällt er in gleiche Raumtheile Salzsäure und öhlbildendes Gas, woraus sich folgern läfst, dafs diese Art Aether aus diesen beiden, oder aus Chlor und Kohlenwasserstoff bestehe, wornach sich auch die Bildung desselben aus Alkohol und Salzsäure erklären läfst. Derselbe findet keine medicinische Anwendung, jedoch kann bei schlechter Beschaffenheit des Manganhyperoxydes, oder fehlerhafter Operation der Salzäthergeist auch diese Naphta enthalten.

g) Alkohol und Salpetersäure. Vermischt man concentrirte rauchende Salpetersäure in einem in einer Frostmischung gestellten starken Glasgefäfse, dessen Mündung man später mit einem fein durchlöcherten Stöpsel verschliefst, mit gleichem Gewichte Alkohol vorsichtig, indem man erstere in letztern tröpfelt, und läfst Alles ruhig stehen, so sondert sich nach einiger

Zeit eine ätherische Flüfsigkeit ab, die sich von der übrigen durch einen Scheidetrichter trennen läfst, welche nun den Salpeteräther oder die Salpeternaphta darstellt; diese Methode ist aber der leichten Zersprengung des Glasgefäfses wegen gefährlich, auch geht mit dem Gas viel Aether verloren; gefahrloser erfolgt die Bildung dieses Körpers ohne Destillation, wenn man in eine cylinderische, mehr hohe als breite Flasche durch einen Trichter mit sehr feiner Oeffnung, der bis an den Boden des Gefäfses reicht, zuerst 9 Theile Alkohol von 0,830 spec. Gew., dann 4 Theile Wasser, aber so vorsichtig einträgt, dafs sich beide Flüfsigkeiten nicht vermischen, und zuletzt 8 Theile concentrirte rauchende Salpetersäure in kurzen Zwischenräumen so einträgt, dafs sie 3 abgesonderte Schichten bilden, und die Flasche bis $\frac{1}{3}$ anfüllen, worauf man letztere mit einem Stöpsel verschliefst, in den eine gebogene feine Glasröhre eingekittet ist, deren anderes Ende in eine schmale, zum Theil mit Alkohol gefüllte Flasche reicht; so zugerichtet läfst man Alles an einem ruhigen temperirten Orte stehen, während welcher Zeit die Einwirkung der Säure auf den Alkohol durch das Wasser hindurch beginnt, wie man aus dem Trübwerden des letztern, den verschiedenen Farbenwechsel, und der nun beginnenden Gasentwicklung entnimmt, wodurch etwas Aether, besonders gegen das Ende der Operation mitgerissen, der aber in der zweyten Flasche vom Alkohol aufgenommen wird, daher dieser zu einer neuen Operation zu nehmen ist; endlich haben sich alle drey Flüfsigkeiten dergestalt vermischt, dafs unterhalb eine ungefärbte, oberhalb eine gelbe Schichte befindlich ist, wornach man, wenn etwa 48 Stunden seit dem Beginnen verstrichen sind, die obere durch einen Heber von der untern Flüfsigkeit absondert, und zur Entfernung der anhängenden Säure mit gleichem Gewichte kalihältigem Wasser in einem verschlossenen Gefäfse vorsichtig schüttelt, endlich über eine geringe Menge

von Chlorcalcium und Bittererde bei gelinder Wärme und stark gekühlter Vorlage rectificirt.

Mittelst Destillation bereitet man sich Salpeternaphta auf sehr verschiedene Weise, was aber immer minder vortheilhaft ist, da durch die Wärme die beiderseitige Zersetzung des Alkohols und der Säure sehr begünstigt wird, auch bei unzweckmäfsig geleiteter Operation viel Aether verloren geht. Bringt man in eine tubulirte, in einem Drahtkorb (S. 264) befindliche Retorte Alkohol, verbindet selbe mit 5 — 6 *Woulfe*schen, zum Theil mit Kochsalzlösung gefüllten Flaschen durch gleichschenklige Röhren, gieſst zum Alkohol nach und nach gleich viel concentrirte Salpetersäure, verschlieſst den Tubulus genau, und erhitzt nun durch einige unter der Retorte gehaltene glühende Kohlen den Inhalt bis zur anfangenden gegenseitigen Einwirkung des Inhaltes, so geht die Operation dann von selbst *) zu Ende, und der Aether sammelt sich im Verdichtungsapparate, den man jedoch während der ganzen Operation mit einer kaltmachenden Mischung (S. 93) umgeben mufs; die auf der Kochsalzlösung befindliche gelbe Flüfsigkeit wird, wie vorbeschrieben, behandelt. Nach *Bucholz* übergieſst man 16 Theile geschmolzenen und wieder gepulverten Salpeter mit einem Gemische von 10 Theilen Vitriolöhl und 32 Theilen höchstrectificirtem Weingeist, und destillirt aus dem Sandbade — den vorbeschriebenen, möglichst kalt erhaltenen Verdichtungsapparat mit der Retorte in Verbindung gesetzt — bei sehr vorsichtig geleiteter Hitze so lange, bis 24 Theile Fluidum übergegangen sind; das Destillat wird, wie oben beschrieben, mit kalihältigem Wasser geschüttelt, und dann rectificirt. Auf ähnliche Weise, nämlich mittelst Destillation von 18 Theilen Salpeter, 12 Theilen Vitriolöhl und 19 Theilen Weingeist (v. 0,840) soll nach dem Dubliner

*) Sollte die gegenseitige Einwirkung zu lebhaft vor sich gehen, so mufs man die Retorte etwas abzukühlen suchen.

Dispensatorium Salpeteräther, und zwar ohne Anwendung von Wärme dergestalt bereitet werden, dafs man die Vorlage mit einer Flasche, worin sich Weingeist befindet, in Verbindung setzt, und diesen Weingeist, nachdem kein Aether für sich mehr übergeht und solcher abgenommen wurde, auf den Retorteninhalt giefst, dann erst die Destillation aus dem Wasserbade, um den Salpeteräthergeist zu erhalten, beginnt, die beide, wie bereits angegeben, gereiniget werden. Die *Pharm. gallica* läfst gleiche Theile Salpetersäure von 34° und Alkohol von 36° destilliren; die andern Pharmacopöen schreiben keine Salpeternaphta, sondern nur die Verbindung desselben mit Weingeist vor, da solcher sehr flüchtig, und nur schwer ganz rein darzustellen ist. Es sind von mehreren Chemikern noch ähnliche Vorschriften zur Darstellung dieser Verbindung gegeben worden, die theils in dem Mengenverhältnifs der Zuthaten, theils in besonderen Modificationen der Manipulation abweichen.

§. 689. Was nun den Vorgang bei Bildung der Salpeternaphta beim Zusammenkommen von Salpetersäure und Alkohol betrifft, oder, was im Grunde dasselbe ist, wenn Salpeter, Vitriolöhl und Weingeist einer Destillation unterworfen werden — da aus ersterm durch die Schwefelsäure die besagte Säure ausgeschieden wird, und mit dem zugleich im Begriff sich zu verflüchtigen befindlichen Alkohol in Berührung kommen — so ist er zwar nach den eben statt findenden Umständen, besonders aber nach der Stärke und der Quantität der Säure und des Weingeistes, dann der angewandten Hitze mehr oder weniger abweichend, welche sonach auf die Menge des Productes, dann auf jene der Nebenproducte Einflufs haben; im Allgemeinen geben anfänglich Alkohol und Salpetersäure wechselseitig Bestandtheile ab, aus welchen sich Wasser, Essigja selbst Aepfel- und Zuckersäure bilden, während welchem der Alkohol im Aether, die Salpeter- aber in salpetrige Säure übergeht, die sich nun vereinigen und

die Salpeternaphta (*Aether nitricus, Naphta nitri*) darstellen. Wenn später weniger Alkohol, aber noch viel freye Säure vorhanden ist, dann erfolgt die Einwirkung beider rapider, und es bilden sich nicht allein die oben angegebenen Stoffe, sondern auch noch Kohlensäure, oxydirtes Stickgas, Salpetergas, dann ein besonderes Weinöhl etc. die gröfstentheils gasförmig entweichen, nur letzteres wird von der Salpeternaphta aufgenommen. Die Salpeternaphta enthält meistens auch etwas Essignaphta und Schwefel- od. Sauerstoffäther, von welchem sie nicht ganz befreyt werden kann. Da nun nach *Dumas* und *Boullay* die in Rede stehende Naphta aus salpetriger (nach Andern aber aus untersalpetriger) Säure und Aether besteht, so hat man die Bildung derselben mit Vermeidung vieler Nebenproducte dadurch zu begünstigen gesucht, dafs man salpetrige Säure in Alkohol, oder noch besser hinreichend in Aether leitete, und die so erhaltene Flüfsigkeit nun destillirte; oder man hat angerathen, Salpeter so lange zu schmelzen, bis er gröfstentheils in salpetrigsaures Kali übergegangen ist, und dieses dann mit Schwefelsäure und möglichst starkem Weingeist, wie angegeben, zu destilliren, oder statt des besagten Salzes salpetrigsaures Bleyoxyd zu nehmen, auch ein Gemenge von 1 Theil gepulvertem Zucker, 2 Theile Alkohol und 3 Theile concentrirter Salpetersäure (besser noch salpetrige Salpetersäure) in eine Retorte mit kalt erhaltenen Vorlagen zu bringen, wo die Mischung von selbst ins Sieden kömmt, die Säure durch den Zucker partiell zerlegt wird, und die Bildung der Naphta erfolgt. Bei Bereitung des Knallsilbers und Knallquecksilbers (letzteres auf gleiche Art wie jenes mit salpetersaurem Quecksilberoxyd bereitet) bildet sich gleichfalls Salpeternaphta, die man gewöhnlich entweichen läfst, aber bei Vornahme der Operation in einer tubulirten Retorte mit angelegten, kalt erhaltenen *Woulfe*'schen Flaschen gewinnen könnte.

Der Salpeteräther bildet im ganz gereinigten Zustande eine farbenlose, gewöhnlich aber blafsgelbe Flü-

ſsigkeit, die einen durchdringend ätherischen, den Borsdorfer Aepfeln ähnlichen Geruch, einen besondern, süfs gewürzhaft stechenden Geschmack, und ein spec. Gew. = 0,905 besitzt; dieser Aether ist unter Temperaturserminderung äufserst flüchtig, und siedet schon bei + 17° R.; er reagirt gar nicht sauer, jedoch in Berührung der Luft gewesen, nimmt er diese Eigenschaft an; vom Wasser braucht er 50 Theile zur Auflösung, womit er schon eine theilweise Zersetzung erleidet, indem die Flüfsigkeit dann sauer reagirt, was nach *Berzelius* von gebildeter Aepfelsäure herrührt, während Stickstoffoxydgas frey wird; mit Alkohol verbindet er sich in jedem Verhältnifse; er ist gleichfalls sehr entzündlich, und brennt mit weifser heller Flamme; durch Aetzalkalien, durch Schwefel- und Salpetersäure, wie auch durch glühende Röhren geleitet, wird er zersetzt.

§. 690. Salpeteräthergeist, versüfster Salpetergeist, Salpeternaphta-Weingeist (*Spiritus nitri dulcis*, *Spir. aetheris nitrici*, *Spir. nitrico-aethereus*, *Alcohol nitrico-aethereus*). Selber ward zuerst von *Raimund Lull* bereitet, von *Basilius Valentinus* verbessert. Die neue österr. Pharmacopöe läfst dieses als Arzneymittel gebrauchte Fluidum folgendermassen bereiten: 4 Unzen Salpeter werden in eine Retorte gebracht, darauf ein früher bereitetes und erkaltetes Gemenge von 2 Unzen concentrirter Schwefelsäure und 1 Pf. Weingeist von 0,830 spec. Gew. gegossen, dann aus dem Aschenbade fast bis zur Trockenheit destillirt, die übergegangene Flüfsigkeit mit so viel Kalkhydrat geschüttelt, als zur Neutralisation der anhängenden Säure nothwendig ist, worauf man sie neuerdings aus dem Aschenbade überdestillirt, und das erhaltene Fluidum in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt.

Zu bemerken ist:

a) Das Gemenge von Vitriolöhl mufs zwar kalt und mit der gehörigen Vorsicht in die Retorte eingetragen werden, darf aber

nicht lange gestanden seyn, da sich sonst viel Schwefeläthergeist erzeugt.

b) Als Vorlage nimmt man einen Ballon mit 2, durch gleichschenklige Röhren in Communication gesetzten Flaschen, die sämmtlich während der Operation kühl erhalten werden.

c) Man läfst gewöhnlich das Destillat mit $\frac{1}{16}$ Theil Kalkhydrat unter öfterm Umschütteln und Oeffnen in einer nicht ganz vollen Flasche einige Tage stehen, und bewahrt das rectificirte Fluidum in mehrere kleinere, nämlich nur einige Unzen fassende, wohl zu verkittende Flaschen vertheilt, an einem kühlen Orte auf.

Der Vorgang bei Darstellung dieses Präparates kömmt in der Hauptsache mit jenem der Salpeternaphta überein, die hier gleichfalls gebildet wird, aber mit dem in Ueberschufs vorhandenen Weingeist vereiniget sich überdestillirt. — Die übrigen Pharmacopöen lassen den Salpeteräthergeist entweder auf gleiche Weise, nur in mehr oder weniger veränderten Verhältnifsen, oder durch Destillation der Salpetersäure mit Alkohol darstellen, zu welchem Ende die *Pharm. bavarica* 1 Theil der erstern und 6 Theile des letztern, die *Pharm. borussica* und *saxonica* aber 1 Theil Salpetersäure und 4 Theile höchst rectificirten Weingeist angeben, von welchem wieder die Vorschriften der übrigen Dispensatorien in dem Mengen-Verhältnifs beider Zuthaten abweichen, wornach ein mehr oder weniger naphtareicher Salpeteräther-Weingeist erhalten wird. — Eine besondere Eigenthümlichkeit dieses Präparates liegt in der Eigenschaft, unter Einfluss der atmosphärischen Luft sauer zu werden, welches nach der gewöhnlichen Ansicht durch Anziehen von Sauerstoff (S. 1238), nach *Duflos* aber wegen Wasseranziehung und Bildung von Salpetersäure erfolgt, was man sonach auf verschiedene Weise zu verhindern gesucht hat; insbesondere hat Apotheker *Braun* und *Aubonne* angegeben, man solle ihn über Calciumchlorid entwässern, was aber theilweise Bildung von Salzäthergeist zur Folge haben dürfte; amsichersten wird wohl dem Sauerwerden vorgebeugt, wenn man nach Angabe der neuesten Auflage der *Pharm. borussica* die rec-

tificirte Flüfsigkeit mit einem Zusatz einer kleinen Menge gebrannter Bittererde versehen, aufbewahrt.

Der Salpeteräthergeist bildet eine ungefärbte klare Flüfsigkeit, die den eigenthümlich borsdorferäpfel-ähnlichen Geruch und geistig-süfsbitterlichen Geschmack des Aethers nur in einem geringen Grade, dann ein spec. Gew. von 0,850 besitzt; an der Luft wird er in der Regel sauer, so wie mit der Zeit etwas gelblicht, läfst sich mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnifse mischen und ohne Rückstand verflüchtigen.

Fehlerhaft ist er, wenn selber bedeutend sauer reagirt, sonach mit kohlensauerm Kali aufbrauset, nur wenig eigenthümlich riecht, und nicht den gehörigen Geschmack hat.

h) Alkohol und Schwefelsäure. Verdünnte Schwefelsäure und Weingeist wirken nicht auf einander; eben so wenn man concentrirte Säure mit viel wässerigem Weingeist vermischt; wird aber Vitriolöhl und starker Weingeist, oder besser mit Alkohol zusammengemischt, so erfolgt auch ohne Einwirkung der Wärme, jedoch etwas später und langsamer eine gegenseitige Zersetzung, indem nach *Duflos* und *Sertürners* Ansicht ein Theil der Schwefelsäure an einen entsprechenden Antheil Hydrogen des Alkohols Sauerstoff abgibt, wodurch Wasser gebildet wird, während die partiell zersetzte Säure in Unterschwefelsäure (S. 465), und die übrigen Bestandtheile des veränderten Alkohols sich zu einem eigenen öhligen Stoffe — Weinöhl genannt — vereinigen, der an die Unterschwefelsäure tritt, und so die Schwefelwein- oder Weinschwefelsäure (S. 465) darstellt, die mit Salzbasen Verbindungen eingeht, und die sogenannten weinschwefelsauern Salze bildet, aus welchen in der Hitze das Oehl theils verändert, theils unverändert abgeschieden wird, wie selbes auch, wenn diese Salze in Berührung der Luft erhitzt werden, verbrennt, wornach ein schwefelsaures Salz zurückbleibt.

Vermengt man sonach gleiche Theile Schwefel-

säurehydrat und Alkohol, so gehen nach *Duflos* $\frac{1}{3}$ der angewandten Schwefelsäure in Weinschwefelsäure über, wornach diese Mischung aus 55,10 Schwefelweinsäurehydrat, 13,68 Schwefelsäurehydrat und 31,22 unverändertem Alkohol besteht. Diese drey Stoffe sind es nun, welche vorzugsweise die sogenannte *Haller*'sche saure Flüfsigkeit — *Haller's* saures Elixir oder Mischung (*Liquor acidus Halleri*, *Elixirum acidum Halleri*, *Acidum sulfuricum alcoholisatum*, *Alkohol sulfuricus*) — constituiren, und welche nach Vorschrift der österreichischen und der meisten übrigen Pharmacopöen durch langsames Zusammentropfen von Vitriolöhl in eine gleiche Gewichtsmenge Weingeist von 0,830 spec. Gew. erhalten wird.

Hat man beim Zusammenbringen beider Ingredienzien jede Erhitzung durch sehr behutsames Zutropfen und Einstellen des Glasgefäfses in kaltes Wasser, dann öfteres Unterbrechen des Eintragens vorgenommen, so ist die Flüfsigkeit nur ein Gemenge, das aber nach einiger Zeit die oben besagte Veränderung erleidet, was sich schon durch die Annahme einer dunklern Farbe — obgleich nicht in dem obigen Verhältnifse, da kein Alkohol, sondern nur starker Weingeist genommen wurde, der bereits Wasser enthält, wodurch die Wirkung der Säure auf den Alkohol schon in minderm Grade statt findet — und auch des ätherischen Geruches zu erkennen gibt, demnach sie, je nach dem Alter und dem bei ihrer Bereitung statt gefundenen Verfahren eine verschiedene Beschaffenheit in Bezug ihrer Bestandtheile haben wird. Nun kömmt es darauf an, welche Mischung dem arzneylichen Zwecke mehr entspricht, die unveränderte oder die partiell in Weinschwefelsäure veränderte. In ersterm Falle müfste sie immer kurz vor der Bereitung zusammengesetzt, in letzterm aber nicht nur die Erhitzung nicht vermieden, sondern solche durch einen schnellern Zusatz der Schwefelsäure im entsprechenden Grade begünstiget werden

damit die Bildung besagter Säure alsobald statt finden könne, was wahrscheinlicherweise entsprechend ist.

Die *Pharm. borussica*, *ferrarense*, *gallica*, *Hassiae*, *hispanica et oldenburgica* läfst auf 3 Theile Weingeist 1 Theil Vitriolöhl nehmen, wornach ein Präparat erhalten wird, das in gleichen Quantitäten weniger vorbesagter Weinschwefelsäure, dagegen mehr Alkohol enthält, und unter dem Namen *Rabels* saures Elixir (*Elixir seu Aqua Rabeli*, auch *Mixtura sulfurica acida* genannt), früher bekannt war; die *Pharm. sardoa* läfst 4 Theile Weingeist auf 1 Theil Vitriolöhl nehmen, und eine Mischung von 1 Theil des letztern mit 6 Theilen des erstern heifst insbesondere *Elixir acidum Dippelii*, *Guttae acidae tonicae*, die sonach den geringsten Säuregehalt in Bezug der übrigen 2 Mischungen enthält.

Haller's saure Flüfsigkeit bildet nach der gewöhnlichen Bereitungsart, nämlich mittelst langsamen Vermischens eine ungefärbte klare Flüfsigkeit, die geruchlos ist, aber einen stark sauern, gleichsam zusammenziehenden Geschmack besitzt, mit der Zeit dunkler wird, und dann einen ätherischen Geruch annimmt, auch im Geschmacke minder ätzend ist. Hatte man kein rectificirtes Vitriolöhl genommen (was aber billigerweise zu nehmen ist), so setzt sich später ein Bodensatz ab, der von den in selbem vorhandenen Beimengungen (S. 475) herrührt.

Um nun wieder zur Wirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol zu kommen, so ist diese von vielen Chemikern zum Gegenstande ihrer Forschungen gemacht worden, die sich in den verschiedenen chemischen und pharmaceutischen Zeitschriften, und theilweise zusammengestellt im *Fechner*'schen Repertorium der organischen Chemie 1. B. S. 1534 u. f. f. und im *Buchner*'schen Repertorium 35 B. S. 267 kurz angeführt findet, die hier zu erörtern sonach aufser dem Zwecke dieses Buches ist, wo nur die vorzüglichsten Folgerungen der gemachten Erfahrungen angegeben

werden. Nach *Hennel* (*Poggendorfs* Annalen für Physik und Chemie 7. B. S. 19, dann *Kastners* Archiv 8. B. S. 289) erfolgt beim Zusammenkommen der Schwefelsäure und Alkohol folgender Vorgang: Letzterer wird veranlafst, durch die Gegenwart der erstern in Wasser und öhlbildendes Gas *) zu zerfallen, welch letzteres aber im Stande ist, ein Verhältnifs wasserleerer Schwefelsäure zu neutralisiren, welche Verbindung nebst 1 Atom Schwefelsäurehydrat die Weinschwefelsäure blidet, während das gebildete, und das von der nun mit dem öhlbildenden Gas verbundenen Schwefelsäure herrührende Wasser an die noch übrige Schwefelsäure tritt; diese Ansicht hat durch die Ermittlung der Zusammensetzung des Weinöhles **) eine

*) Nach Ansicht mehrerer Chemiker ist das öhlbildende Gas eine dem Ammoniak analoge Salzbasis, die sich sonach mit mehreren Säuren vereinigt und eine salzartige Verbindung darstellt; nach dieser Ansicht ist der Aether das 1., der Alkohol das 2. Hydrat, der Zucker eine Verbindung von öhlbildendem Gas, Kohlensäure und Wasser; die Salpeternaphta eine Verbindung von öhlbildendem Gas und untersalpetriger Säure mit Hydratwasser, und so auch die leichte Salznaphta aus Salzsäure und Hydrogencarbonid bestehend. (*Schweiggers* Journal 22. B. S. 453). Diesem zu Folge ist die Schwefelweinsäure eine saure, das Weinöhl aber eine neutrale Schwefelsäurenaphta, der Aether ein Product der Zersetzung derselben, der bei gröfserer Gegenwart von Wasser selbst in Alkohol übergehen kann, wie es bei andern Naphten erfolgt.

**) Gegenwärtig nimmt man 2 verschiedene Weinöhle an, die sich bei der Aetherproduction erzeugen, nämlich ein schwefelsäurehältiges und ein schwefelsäurefreyes; ersteres bildet sich vorzugsweise, wenn die Aetherbildung beinahe beendiget ist, und sich schon schweflige Säure entwickelt, letzteres wenn die Operation noch weiter fortgesetzt wird, wo es zugleich mit jenem, später auch allein übergeht, indem durch die Reaction des nun immer gröfser werdenden Ueberschufses an Schwefelsäure sich neue Producte bilden, und

festere Stütze erhalten, welches nämlich nach *Hennels* Untersuchungen gleichfalls aus Schwefelsäure und öhlbildendem Gas besteht, sich jedoch als neutrale Verbindung characterisirt; wenn sonach dieses Weinöhl mit Alkalien in Berührung kömmt, so bilden sich schwefelweinsaure Salze und die Hälfte des öhlbildenden Gases, das nicht in die Verbindung eingeht, sondert sich als ein gelbes crystallinisches Oehl ab, das (sonach durch die Art der Ausscheidung geeignet ist, einen andern als gewöhnlich gasförmigen Zustand anzunehmen, Falls es in seiner Zusammensetzung nicht vom öhlbildenden Gase verschieden ist) eigenthümlich riecht, ein spec. Gew. = 0,9 besitzt und sich leicht verflüchtiget. Die Schwefelweinsäure selbst bildet einen halb so grosen electro-negativen Gegensatz gegen Grundlagen, als die Schwefelsäure selbst, da letztere in jener zur Hälfte neutralisirt ist, jedoch characterisirt sie sich dennoch

---

so das Oehl frey wird.—Die Schwefelweinsäure, oder der saure schwefelsaure Aether (*Acidum oenothionicum*) läfst sich isolirt darstellen, wenn man die gefärbte *Haller*'sche Flüfsigkeit so lange mit kohlensauerm Baryt oder Bleyoxyd versetzt, als noch ein Aufbrausen erfolgt, wo die vorhandene Schwefelsäure mit den Basen verbunden, als unlöslich zu Boden fällt, während die Schwefelweinsäure an dieselbe gebunden in der Auflösung bleibt, die sonach wieder durch zugetropfte Schwefelsäure zersetzt, neuerlich schwefelsaurer Baryt oder Bleyoxyd gefällt wird, die Schwefelweinsäure aber aufgelöst bleibt, die durch gelindes Verdunsten concentrirt, durch stärkere Hitze im Aether und Schwefelsäure, oder wenn wenig Wasser vorhanden ist, in Weinöhl, schweflige Säure und Kohle, wenn aber sehr viel Wasser vorhanden ist, in Alkohol und Schwefelsäure zerfällt. Schüttelt man gleiche Theile Aether und concentrirte Schwefelsäure einige Augenblicke, so erhält man nach dem Absetzen 2 Schichten, die obere ist fast nur Aether, die untere aber Weinschwefelsäure; verdünnt und destillirt man die ganze Mischung mit viel Wasser, so erhält man in der Vorlage Weingeist, und Schwefelsäure bleibt im Rückstande.

als eine eigenthümliche Säure, da solche mit Basen auflösliche Verbindungen erzeugt, womit die Schwefelsäure ganz unlösliche Salze liefert, wie z. B. mit Baryt, Bleyoxyd u. s. w. — Nach *Serullas* u. A. erfolgt beim Zusammenkommen von Schwefelsäure und Alkohol gleichfalls eine Zersetzung des Alkohols, es bildet sich aus den Bestandtheilen des letztern Wasser und Aether, d. h. öhlbildendes Gas mit halb so viel Wasserbestandtheilen, als im Alkohol vorhanden sind, welcher sich mit zwey Antheilen Schwefelsäure zu sauerm schwefelsauerm Aether, d. i. Schwefelweinsäure sich vereiniget, die mit der übrigen freyen und wasserhältigen Schwefelsäure, dann dem noch unverändert gebliebenen Weingeist die *Haller*'sche saure Flüfsigkeit darstellt; wird diese Flüfsigkeit erhitzt, so wird der noch unverändert vorhandene Alkohol durch die Schwefelsäure veranlafst, in Wasser und Aether überzugehen, welch letzterer, und zum Theil jener der schwefelsauern Verbindung, da die Säure hierfür Wasser aufnimmt, sonach entweicht; ist dieses erfolgt, und zum Theil das Wasser verflüchtiget, wie auch die Temperatur hoch genug gesteigert, dann erfolgt die weitere partielle Zersetzung der Schwefelweinsäure, nämlich die Schwefelsäure veranlafst den darin vorhandenen Aether, in Wasser und öhlbildendes Gas zu zerfallen, welch letzteres den nicht zersetzten Antheil Schwefelweinsäure neutralisirt, das sonach als gewöhnliches Weinöhl übergeht; bei noch stärkerer Hitze erfolgt aber die wechselseitige Zersetzung der Schwefelweinsäure und des öhlbildenden Gases in schweflige und Kohlensäure, Kohle etc.; besagtes Weinöhl ist nach *Serullas* sonach anders zusammengesetzt, als *Hennel* angegeben hat, nämlich es besteht, wie aus dem Vorgesagten zu entnehmen, aus Schwefelsäure, Aether und öhlbildendem Gas, oder was dasselbe ist, aus Schwefelsäure, öhlbildendem Gas und Wasser, wornach *Hennel* den Wassergehalt übersehen zu haben scheint (Man vergleiche *Büchners*

Repert. 32. B. S. 91, dann *Geigers* Magazin 26. B. S. 322 u. a. f.).

Nach *Dumas* und *Boullay* bildet sich gleichfalls beim Zusammenkommen von Schwefelsäure und Alkohol Wasser, Unterschwefelsäure und Weinöhl, die zusammen die Schwefelweinsäure, und diese mit den übrigen Nebenbestandtheilen die *Haller*'sche Flüfsigkeit darstellen; in der Hitze wird nun aus der übrigen Säure und Alkohol verdünnte Säure (sonach aus den Bestandtheilen des Alkohols Wasser) und Aether gebildet; die Schwefelweinsäure zerfällt bei weiter fortgesetzter Erhitzung in Schwefelsäure, schweflige Säure und Weinöhl. Nach Prof. *Geiger* erfolgt die Bildung der Schwefelweinsäure dergestalt, dafs die Schwefelsäure dem Alkohol Sauerstoff abtritt, wodurch Unterschwefelsäure, und aus dem indifferenten Alkohol gleichsam ein Oxyd gebildet wird, das mit der Unterschwefelsäure vereinigt, die Schwefelweinsäure bildet; erhitzt man die Mischung, so wird die Unterschwefelsäure wieder zu Schwefelsäure, der Alkohol aber, durch die disponirende Verwandtschaft der Schwefelsäure aus den Bestandtheilen des Alkohols, Wasser zu bilden, veranlafst, in Aether und Wasser zu zerfallen. Für diese Meinung scheint der Umstand zu sprechen, dafs durch Abdestillirung des Wassers und des Aethers die rückbleibende Säure neuen Alkohol auf dieselbe Weise zur Zersetzung disponiren kann. — *Dalk* nimmt an, die electro-negative Schwefelsäure veranlafst den indifferenten Alkohol, in einen electro-negativen Körper überzugehen; diefs kann nicht anders geschehen, als dafs aus selbem Aether und Wasser gebildet werde; ersterer ist aber nicht vermögend, sämmtliche negative Eigenschaften der Säure zu neutralisiren, daher hieraus die Schwefelweinsäure entsteht, die noch eine andere Basis zu neutralisiren im Stande ist; in der Hitze entweicht nur der flüchtigere Aether, und die feuerbeständigere Säure bleibt zurück, jedoch wird, wenn ein verhältnifsmäfsiger Antheil Aether entwichen ist, die Neigung der

Säure einen Gegensatz zu bilden gesteigert, daher sich Kohlen- und Wasserstoff in andern Verhältnifsen vereinigen, und einen Körper bilden, der einen verhältnifsmässigen Antheil Schwefelsäure neutralisirt, und das Weinöhl bildet, das dann übergeht. Für diese Ansicht scheint der Umstand zu sprechen, dafs leicht flüchtige Säuren mit dem veränderten Alkohol gleichfalls Aether bilden, in denen die Säure neutralisirt zu finden ist, während die feuerbeständigen Säuren unter gleichen Umständen nicht mit verflüchtigt werden können; dann dafs der Alkohol durch das Platinschwarz (S. 1220) veranlafst werde, in Essigsäure überzugehen, endlich dafs aus den Bestandtheilen des Alkohols durch electro-positive Körper Säuren gebildet werden, wie es z. B. beim Zusammenkommen von Aetzkali und Weingeist (S. 963) der Fall ist, aus welch letzterm dann Kohlen- und Essigsäure, und beim Zusammenkommen von in Alkohol aufgelöstem Aetzkali und Schwefelkohlenstoff Xanthongensäure (S. 543) gebildet wird.

Hieraus ist nun zu entnehmen, dafs die Wirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol sich nach der besondern Vorstellung von dem Zusammentreten der beiderseitigen Bestandtheile auf eine verschiedene Weise erklären, und zum Theil nachweisen läfst, jedoch eine allgemein befriedigende Theorie hierüber kann nur dann aufgestellt werden, wenn man alle Umstände sowohl bei der Aetherbildung überhaupt, als bei jenen der übrigen Producte berücksichtiget, und die Thatsachen in Uebereinstimmung zu bringen sucht, demnach auch erörtert werden mufs, ob die eigentliche Aetherbildung von der Bildung der Schwefelweinsäure abhängig oder nicht ist; nach *Duflos*, *Dumas* und *Boullay* u. A. hat die Aetherbildung keinen unmittelbaren Einfluss auf die Entstehung der Schwefelweinsäure, während sie nach *Hennel* u. A. selber nothwendigerweise vorangehen mufs; indessen ist so viel ermittelt, dafs, um aus Alkohol Aether zu bilden, selbem die Hälfte seiner Wasserbestandtheile entzogen werden mufs, was jedoch

nicht durch andere hygroscopische Substanzen (S. 357) z. B. Calciumchlorid, kohlensaures Kali etc. erfolgen kann, da selbe den Alkohol nicht fixiren, oder nach *van Mons* keine Verbindung des Alkohols, d. h. als Hydrat des öhlbildenden Gases, mit jenen Stoffen entstehen kann, wohl aber können erhitzte Phosphor-und Arseniksäure die Umwandlung des Alkohols in Aether veranlassen.

§. 691. Dieses vorausgeschickt wollen wir zur Abhandlung des Aethers — der im reinen Zustande keinen Gehalt an Schwefel besitzt, demnach ihm der Name Schwefel - oder Vitrioläther nicht zukömmt — übergehen. Selber (*Aether sulfuricus*, *Naphta vitrioli*) wurde von *Valerius Cordus* unter dem Namen *Ol. vitrioli dulce* 1540 beschrieben, kam aber bald in Vergessenheit, bis *Frobenius* 1730 die Aufmerksamkeit wieder auf ihn lenkte, Aether benannte und auf die noch übliche Weise darstellte. Nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe wird solcher folgendermassen bereitet: 5 Theile Vitriolöhl werden allmälig unter häufigem Umrühren in 4 Theile Weingeist von 0,830 spec. Gew. getropft, die so erhaltene Mischung aus einer Glasretorte destillirt, bis der Aether aufhört, überzugehen. Zu dem erkalteten Retorteninhalt wird 1 Pf. Weingeist zugegossen und wie vorhin destillirt, was man noch öfters wiederholt. Sämmtlich erhaltene Destillationsproducte werden mit einer hinreichenden Menge Kalk versetzt, um die vorhandene schweflige Säure zu neutralisiren, dann von Neuem aus dem Aschenbade destillirt und der rectificirte Aether aufbewahrt.

Zu bemerken ist:

a) Die Vermischung beider Zuthaten kann sowohl auf die angegebene Weise, besonders wie S. 476 beschrieben, dann dadurch vorgenommen werden, dafs man die Schwefelsäure zuerst in eine Flasche oder Kolben bringt, den Alkohol nun vorsichtig, indem man ihn an die Wände des Gefäfses langsam herablaufen läfst, zugiefst, so, dafs er über derselben eine besondere Schichte bildet, und nun Alles verstopft längere Zeit ru-

big stehen läfst, während welcher die Vereinigung beider langsam erfolgt; oder man nimmt einen Glastrichter mit feiner Spitze, gibt in selben, um das Ablaufen der Säure noch mehr zu verzögern, erst gröbere, dann aber feinere Quarzkörner, bringt ihn in die Mündung der Flasche, worin bereits der Weingeist enthalten ist, giefst nun das Vitriolöhl auf, bedeckt die Mündung ganz leicht, und läfst nun selbes langsam eintropfen.

b) Um dem gebildeten und übergehenden Aether zu verdichten, hat man sehr verschiedene, mehr oder weniger complicirte und passende Apparate ausgedacht und zusammengestellt, unter welchen wohl folgende am entsprechendsten seyn dürften:

α) Man verbindet, je nach der Jahreszeit etc. die (tubulirte) Retorte mittelst 5 bis 6 dreyhalsigen *Woulfe*'schen Flaschen, und zwar die erste mit dem Destillirgefäfse durch einen Vorstofs, die übrigen durch gleichschenklige Röhren, die nur etwas tiefer als der Flaschenhals reicht, zu stehen kommen; die letzte Flasche kann jedoch eine zweyhalsige seyn, deren 2. Mündung nur leicht verstopft, oder mit einem Sicherheitsrohre versehen ist, zu dessen Eintauchung in die Flasche etwas Weingeist vorgeschlagen wird, welcher sowohl die Verdichtung aller Aetherdämpfe bewirken, als auch die etwaige Spannung an den höhern Stand der Flüfsigkeitssäule in der Röhre zu erkennen gibt, wornach die Abkühlung der Vorlagen besser zu bewirken oder noch eine Flasche anzulegen wäre. Die 3. Mündung der übrigen Flaschen wird aber mit genau passenden Korkstöpseln versehen, und überdiefs gut verkittet; selbe sind dazu bestimmt, wenn sich zu viel Aether angesammelt hat, diesen, ohne den Apparat aus einander zu nehmen, mittelst eines Saughebers abziehen und dann die Operation weiter fortsetzen zu können. — Hat man Flaschen, die nahe am Boden eine Abflufsröhre haben, so kann durch diese das Destillationsproduct abgenommen werden, und die Flaschen 2halsig seyn.

β) Oder man verbindet die Retorte, wie bei der Rectification des Alkohols (S. 1216) angegeben wurde, mittelst eines Spitzballons, der in einer hölzernen Kühlwanne befestiget wird, dessen abwärts gehendes Abflufsrohr mit einer Flasche in Verbindung steht, die mittelst Blase etc. möglichst luftdicht angelegt wird, während mit dem obern Tubulus 2 *Woulfe*'sche Flaschen durch gleichschenklige Röhren in Communication gesetzt werden, deren erste leer bleibt, in die 2. aber, wie angegeben, Alkohol zur Absperrung kömmt.

γ) Oder man verlängert den Retortenhals durch ein langes porzellänenes, zinnernes, oder — wie auch vorgeschlagen — kupfernes Rohr, das in einer Kühlvorrichtung etwas geneigt eingekittet, und mit der andern tiefer liegenden Mündung mit einem Ballon und 2 — 3 *Woulfe*'schen Flaschen, wie angegeben, in Communication steht.

c) Alle Fugen — bis auf die letzte Mündung — müssen mit Leinsamenkitt, und überdiefs mit nasser Blase, Gypsbrey etc. wohl vermacht, und so auch, wie bereits gesagt, besonders bei wärmerer Jahreszeit die Vorlagen auf die entsprechende Art kühl erhalten werden, um die vollkommene Verdichtung des Aethers zu bewirken, sonach wenig Verlust zu erleiden.

d) Man destillirt bei einer Temperatur, wobei der Retorteninhalt immer gelinde kocht, denn, wie es sich aus dem Nachfolgenden ergibt, erfolgt nur bei dieser Temperatur die Aetherbildung, demnach es auch vortheilhaft ist, die noch heifse Mischung alsogleich der Destillation zu unterwerfen, da hier unbedeutend Alkohol überdestillirt wird. — Um das Stossen des siedenden Fluidums zu verhindern, bringt man die in die Retorte einen spiralförmig gewundenen Platindraht. Die Operation wird unterbrochen, wenn sich im Retortenhals keine öhligen Streifen mehr zeigen, oder sich bereits graue Dämpfe entwickeln.

e) Beim Nachgiefsen des Alkohols auf den bereits erkalteten Retorteninhalt ist zu beobachten, dafs beide in allseitige Berührung kommen, denn bildet der Weingeist über der sauern Flüfsigkeit eine besondere Schichte, so wird nicht allein während der anfänglichen Destillation Weingeist unzersetzt verdampfen, sondern auch wenn die Säure später stärker erhitzt worden, eine tumultuarische gegenseitige Einwirkung, sonach leicht ein Uebersteigen der Masse, ja selbst andere gefährliche Erfolge eintreten; das Vermischen derselben geschieht sonach am besten dadurch, dafs, wenn der Weingeist durch einen langen Trichter eingetragen worden, man durch eine Glasröhre, die Anfangs nur wenig, dann aber immer tiefer eingetaucht wird, vorsichtig in die Flüfsigkeit bläst, so, dafs durch die hierdurch entstehende innere Bewegung die Vermischung statt findet.

Prof. *Geiger* hat eine neue Methode, Aether zu destilliren angegeben, die in mehrfacher Hinsicht zweckmässig ist, wornach die Operation ununterbrochen statt finden kann, sonach an Brennmaterial erspart, und bei gehöriger Aufmerksamkeit keine Nebenproducte, daher der Aether reiner erhalten wird.

Fig. 4 Taf. 2 zeigt den besagten Apparat mit der unter β erwähnten Verdichtungsvorrichtung; hiernach steht die tubulirte Retorte durch eine ungleichschenklige Röhre mit ziemlich (bei 2 Fuſs) langem horizontalen Theile dergestalt in Communication, daſs der in eine feinere Spitze ausgezogene längere (ungefähr 1½ Fuſs lange) Schenkel in die Retorte, und zwar so weit reicht, daſs er bei dem nachher angeführten Stande der Flüſsigkeit nur eben das Niveau derselben berührt, der andere kürzere (bei 1 Fuſs lange) Schenkel aber in eine zweyhälsige Flasche, worin sich Weingeist befindet, reicht; in den Stöpsel, worin das Rohr befestiget ist, wird auch durch eine passende Oeffnung ein Draht eingeschoben, der sich einigemal um die Glasröhre spiralförmig herumwindet, am untern Ende umgebogen und mit einem glatten, genau passenden Stöpsel versehen ist, der in die Mündung dieses Schenkels paſst, und zur genauern Schlieſsung noch mit etwas Baumwolle umwunden ist, durch welchen das Nachflieſsen des Alkohols regulirt wird. In die Retorte kömmt nun ein Gemisch von 3 Theilen Vitriolöhl und 2 Theilen Weingeist, der Stand der Flüſsigkeit wird mit einem aufgeklebten Papierstreifen von Aufsen bezeichnet. Nun wird wie gewöhnlich destillirt und wenn bereits der gröſste Theil des Aethers übergegangen ist, die 2. Mündung des Weingeistbehälters geöffnet, und durch selbe so lange behutsam geblasen, bis der Alkohol zum Abflieſsen kömmt, der nun von der Schwefelsäure sofort in Aether umgewandelt wird; jedoch darf der Flüſsigkeitsstand in der Retorte nie höher als angezeigt reichen, auch nicht zu viel abdestillirt werden, denn sonst, besonders wenn der Weingeist nicht unmittelbar mit dem sauern Fluidum in Berührung kömmt, verdampft viel von selbem unverändert, was dann Verlust an Product bewirkt, wornach also die Mündung der im Weingeist befindlichen Röhre mittelst des Stöpsels durch Hinaufziehen des Drahtes verschlossen wird. — Man hat verschiedene Verbesserungen des *Geiger*'schen Verfahrens, um nämlich das Zufliefsen und Unterbrechen des Weingeistes — das auch durch Oeffnen und Verstopfen der 2. Mündung der als Vorrathsbehältniſs dienenden Flasche bewirkt wird — ganz in seiner Gewalt zu haben, oder sonst die Manipulation zu vervollkommnen, die aber nicht immer Anspruch auf Einfachheit und allgemeine Ausführbarkeit machen können, demnach ich nur bemerke, daſs man auch die Zuflufsröhre von Metall, und zwar von Zinn oder Messing verfertigen, und mit einem Hahn bei x versehen lassen, in den man

eine Glasröhre einkitten kann, die dann bestimmt ist, durch den Tubulus in die Retorte zu reichen. Durch Schliefsen oder Oeffnen des Hahnes — versteht sich bei offenem 2. Tubulus — wird der Zufluſs des Weingeistes (dessen Abgang sonach wieder ersetzt werden muſs) geleitet. Oder die Leitungsröhre wird aus 3 einzelnen Glasröhren heberartig zusammengesetzt, und zwar indem man bei y und z die Vereinigung, ohne daſs sich aber die Glasröhren berühren, durch Cautschukstreifen, die von gehöriger Länge und Breite geschnitten, an den beiden Enden doppelt umgewickelt, mit Bindfaden befestiget seyn müssen — bewirkt, und so hier die Unterbrechung der Röhre aufhebt. Diese Art Heber läſst nicht nur eine gewisse Beweglichkeit der Schenkel, wodurch die Röhren vor dem Zerbrechen geschützt sind, zu, sondern man kann auch das Zufliefsen des Weingeistes verhindern, wenn man nämlich die Cautschukröhre mit den Fingern fest zudrückt, bis aller in dem langen Schenkel der Röhre vorhandene Weingeist abgeflossen ist. Nach *Boullay* kittet man in den Tubulus der Retorte einen Glastrichter (Fig. 5), der an der in eine feine Spitze ausgehenden, tief in die Retorte reichenden Abfluſsröhre mit einem Hahne, an der Mündung mit einem Deckel versehen ist; will man nun Weingeist nachfliefsen lassen, so öffnet man den Hahn, lüftet den Deckel, und schliefst beide, wenn genug Weingeist nachgeflossen ist, auf welche Weise vorzüglich mittelst Phosphor-, Arsenik- und Flufsborsäure Aether erhalten werden kann, jedoch geht bei diesem viel Alkohol mit über. Nach Dr. *Zier* kann man auch eine kupferne Destillirblase, die aber keine Löthung haben, oder mit welcher die saure Mischung nicht in Berührung kommen darf, vornehmen und zinnerne, mit Wasser halt erhaltene Vorlagen in Anwendung bringen, was sich wohl bei der fabriksmässigen Bereitungsart, aber nicht im Kleinen eignet; zweckmässiger erscheint, wie ich gesehen, die Anwendung bleyener Retorten mit zweckmässigem Condensirapparate in Verbindung gesetzt.

f) Der übergegangene Aether enthält mehrerley Beimengungen, die je nach dem Verfahren in gröſserer oder geringerer Quantität vorhanden sind, als Wasser, unveränderten Alkohol, schweflige Säure, Weinöhl, ja selbst Essigsäure; derselbe wird sonach wie angegeben, mit dem 20. Theil gelöschten Kalk, und um die vorhandene schweflige Säure mehr zu binden, auch mit etwas schwarzem, fein gepulvertem Manganhyperoxyd in einer Flasche einige Tage unter öfterm Umschütteln stehen gelassen,

dann, wie erwähnt, aus einem bei der Rectification des Alkohols angegebenen Apparate, bei einer den Siedepunct des Aethers nie erreichenden, sonach gelindern Temperatur, und sehr wohl gekühlter Vorlage rectificirt. — Will man ihn ganz vom Wasser und Alkohol, wie es zu einigen chemischen Operationen nöthig ist, befreyen, so wird er Anfangs mit dem 4. Theil Wasser und $\frac{1}{12}$ Aetzkalilauge, dann nochmals mit dem 4. Theile Wasser, wie angegeben, einige Zeit geschüttelt, dann von der untern Schichte, die nun den Weingeist (jedoch auch Aether) enthält, abgegossen, und über Calciumchlorid, um das Wasser zu binden, zuerst $\frac{3}{4}$ oder auch die Hälfte, dann nach gewechselter Vorlage fast bis zur Trockenheit abdestillirt, der letzte Antheil, so wie obige Waschflüssigkeiten können gelegentlich benützt werden.

g) Die Aufbewahrung des Aethers geschieht am besten in kleinen, mit genau passenden Glasstöpseln versehenen Flaschen an einem kühlen Orte.

§. 692. Erklärung. Mit Zugrundelegung des in Bezug auf die Bildung der Schwefelweinsäure Gesagten läßt sich die Entstehung des Aethers nachfolgenderweise erklären, und zwar

a) nach der gewöhnlichen Darstellungsart durch Destillation der früher dargestellten *Haller*'schen sauern Flüssigkeit: Wie bereits nachgewiesen, bewirkt die Schwefelsäure beim Zusammenkommen mit Alkohol die Bildung von Weinschwefelsäure, d. h. sauern, schwefelsauern Aether und Wasser, die beide im Verhältnisse ihrer Concentration stehen, demnach in der *Haller*'schen Flüssigkeit noch unveränderte Schwefelsäure, Alkohol, beide mit Wasser verbunden, vorhanden sind. Wird die Mischung erhitzt, so folgt, je nach dem Grade der Hitze, der Dauer der Operation, sonach der Beschaffenheit der dieser Einwirkung unterworfenen Substanzen, ein complicirtes Spiel der Verwandtschaften. Ist nämlich viel unveränderter Weingeist vorhanden, die Hitze noch nicht genug erhöht, so geht dieser so fort über; bei einer bis zum Sieden der Mischung gesteigerten Erhitzung wird die Neigung der Schwefelsäure, Wasser zu bilden und sich mit

einem basischen Gegensatze zu verbinden, gleichzeitig vermehrt, demnach auch der noch vorhandene Alkohol in Wasser und Aether verwandelt, allein unter diesen 2 Producten wird ersteres mehr gebunden, und letzteres seiner gröfsern Flüchtigkeit wegen ausgeschieden, durch die stete Zunahme von Wasser sonach die Anziehung der Säure zum Aether geschwächt, und dieser gleichfalls verflüchtiget, woher es kömmt, dafs das rückständige Fluidum im Verhältnifs dieses Fortschreitens immer einen geringern Antheil Schwefelwein-, dagegen mehr wasserhältige Schwefelsäure enthält; nun aber tritt ein Zeitpunct ein, wo, wie in allen dergleichen Fällen, die geringere Menge einer Substanz von den electrischen Gegensätzen stärker, als in gröfserer Menge fest gehalten wird, daher sich jetzt kein Aether mehr entwickelt, obgleich noch Schwefelweinsäure vorhanden ist, da sich während der Destillation auch Wasser verflüchtigte; setzt man sonach der rückständigen sauern Flüfsigkeit verhältnifsmässig Wasser zu, so vermindert dieses nicht allein die Verwandtschaft der Säure zum Aether, sondern drängt sich auch an dessen Stelle, auf welche Weise, wie *Hennel* durch umständliche Versuche bewiesen hat, aller Aether, vorausgesetzt dafs die Menge des Wassers grofs genug ist, sonach die chemische Verwandtschaft zwischen diesem und der Säure ganz geschwächt wurde, gänzlich ausgeschieden wird, der im Momente seiner Ausscheidung selbst Wasser aufnimmt und als Alkohol übergeht. Da bei der gewöhnlichen Aetherbereitung dieſs aber nicht geschieht, im Gegentheil durch fortgesetzte Erhitzung die eigenthümliche Wirkung der Schwefelsäure, aus organischen Producten Wasser zu bilden (S. 473), gesteigert wird, so mufs nothwendigerweise auch eine partielle Zersetzung des noch vorhandenen Aethers erfolgen, der sonach in Wasser und ölbildendes Gas (S. 1245) zerfällt; letzteres wirkt nun auf die schon S. 519 angezeigte Weise sowohl auf die Schwefelsäure selbst zersetzend ein, wornach nun schweflige Säure — wie bei der Erläuterung

der Operation angegeben, auftritt, die sich durch Desoxydation der Schwefelsäure durch das Hydrogen des Hydrogencarbonids bildete, und sich durch die weifslichten Dämpfe zu erkennen gibt — Kohle oder eine dieser ähnliche Substanz ausgeschieden und wieder eine neue Menge Wasser gebildet wird; mittlerweile ist aber die Temperatur so weit gesteigert worden, dafs der neutrale schwefelsaure Aether, d. i. schweres Weinöhl selbst übergehen kann, wornach auch die weitere Zersetzung desselben, wie auch der Schwefelsäure, je nach den obwaltenden Umständen, vorzüglich wegen immer gesteigerter Hitze, und zwar tumultuarisch erfolgt, so, dafs nun wieder neue Producte zum Vorschein kommen, nämlich Kohlensäure — durch weitere Zersetzung der Schwefelsäure durch die ausgeschiedene Kohle entstanden — schwefelsäurefreyes Weinöhl, Essigsäure und Kohlenwasserstoff, wornach nur eine dickliche, viel kohlige Substanz enthaltende Schwefelsäure zurückbleibt, die endlich vollends so zersetzt wird, dafs nur Kohle und Schwefel — der sich aber gleichfalls sublimiren wird — zurückbleibt; jedoch schäumt meist die schwarze dickliche saure Substanz auf und geht in die Vorlage über, sonach die Operationsproducte nicht allein verschieden, sondern in abweichender Reihenfolge auftreten können.

Wird dagegen die Operation unterbrochen, wenn die eigentliche Aetherbildung beendigt ist, so besteht der Retorteninhalt vorzugsweise aus Schwefelsäure, dem nicht verdampften Wasser, dann der unverändert gebliebenen Schwefelweinsäure; kömmt nun neuer Weingeist hinzu, so folgt die Umwandlung des Alkohols aus der vorangegebenen Ursache und Art, und zwar so lange, bis die Säure wegen dem nicht in gleichem Grade verdampften Wasser sehr geschwächt wird, wo dann der Rückstand, nachdem er über Quarzsand filtrirt wurde, zu manchen, aber nicht zu allen Operationen (S. 457), wegen der noch vorhandenen Schwefelweinsäure, verwendet werden kann.

So wie einerseits eine zu grofse Wassermenge der Aetherbildung hinderlich ist, so darf die Säure auch nicht zu concentrirt seyn, denn sonst tritt alsobald der im weitern Verlauf der Operation angeführte Vorgang, nämlich die Bildung von schwefliger Säure, schwerem Weinöhl etc. ein, welch letzteres sonach in gröfserer Menge erhalten wird, wenn man $2\frac{1}{2}$ Theile Vitriolöhl und 1 Theil Alkohol *) destillirt, wo nur unbedeutend Aether übergeht. Hat man das Vorbesagte genau berücksichtiget, so wird es begreiflich, worin

b) Der Vortheil der *Geiger*'schen Methode, Aether zu erhalten, begründet ist, nämlich die im angemessenen Grade erhitzte flüfsige Schwefelsäure veranlafst den Alkohol, in Aether und Wasser zu zerfallen, welch ersterer ganz, letzteres theilweise entweicht, welches Spiel der Verwandtschaftskraft sonach ziemlich lange fortgesetzt werden kann, weil das Flüfsigkeitsverhältnifs lange unverändert dasselbe bleibt; da sich die Menge des gleichzeitig gebildeten Wassers vermehrt, so wird auch in diesem Verhältnifs der anfangs gebildete schwefelsaure Aether, wie angegeben, zersetzt, so, dafs zuletzt nur wasserhältige Schwefelsäure zurückbleibt, die endlich zur weitern Aethererzeugung weniger geeignet ist.

Was nun die Bildung des Aethers nach der von *Hennel* aufgestellten Ansicht über die Zusammensetzung der Schwefelweinsäure und des Weinöhls betrifft, so ist sie mit der bereits als allgemein angenommenen An-

*) Destillirt man ein Gemisch von 3—4 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Weingeist, so bekömmt man nur wenig Aether, dagegen, wie S. 519 gesagt, ölbildendes Gas, schwefligе Säure, etwas Weinöhl und Kohlensäure, demnach ganz die Producte, wie zu Ende der zu weit getriebenen Destillation. Destillirt man ein Gemenge von Schwefelsäure, Alkohol und schwarzem Manganoxyd sehr vorsichtig bei kalt erhaltener Vorlage, so bildet sich eine besondere Aetherart, die *Döbereiner* Sauerstoffäther nennt, die sich sowohl durch Geruch und Geschmack, als anderweitiges Verhalten unterscheidet, in der gewöhnlichen Salpeternaphta enthalten, und wahrscheinlich eine Modification des Essigäthers ist.

sicht (S. 1247) darin übereinstimmend, dafs der Aether um die Hälfte weniger Wasserbestandtheile habe, als der Alkohol, die ihm demnach durch die Einwirkung der Schwefelsäure entzogen wurden, und die sich auch wirklich zu Wasser vereinigt haben; um aber die neuern Erfahrungen in Zusammenhang mit der Aetherbildung zu bringen, modificirt *Fechner* (siehe dessen Repertorium der organischen Chemie S. 1519) die Theorie der Aetherbildung dahin, dafs der Alkohol sich gleichsam in 2 Theile trenne, dessen einer seinen ganzen Wassergehalt — eigentlich nur die Bestandtheile hierzu — abgebe, wornach also ölbildendes Gas entstehe, welches nun entweder mit der Schwefelsäure Schwefelweinsäure bildet, oder, Falls Wärme angewendet wird, mit dem andern Antheil Alkohol den Aether erzeugt, welcher demnach dadurch entstanden ist, dafs der Alkohol noch einen so grofsen Gehalt an ölbildendem Gas aufgenommen hat, als er bereits besitzt; da nun der Aether sammt dem gebildeten Wasser und dem etwa unverändert gebliebenen Alkohol entweicht, so bleibt nur Schwefelsäure zurück, die demnach wieder geeignet ist, einen andern Antheil Alkohol auf gleiche Weise zu verändern.

Die übrigen Pharmacopöen lassen den Aether meist aus gleichen Theilen Weingeist und Vitriolöhl, oder in etwas gröfserm Verhältnifs des letztern bereiten; wird aber die Quantität des Alkohols vermehrt, so bekömmt man im Verhältnifs dessen weniger Aether, sondern mehr ätherhältigen Weingeist, oder Falls die Operation mit einer gröfsern Anzahl Vorlagen geschah, in den erstern besagten Aetherweingeist, in den letztern Aether. Die Reinigung des Aethers selbst wird entweder mit Kalk, Bittererde, Magnesia, oder kalihältigem Wasser vorgenommen, insbesondere läfst die preufsische Pharmacopöe ihn auf die S. 1252 f. angeführte Weise reinigen.

Der Schwefeläther bildet eine wasserhelle, dünnflüfsige, sehr flüchtige Flüfsigkeit von besonderm durch-

dringenden Geruch und süfslich erwärmenden, später kühlendem Geschmack, die im reinsten Zustande ein spec. Gew. von 0,710 — 0,713 (der officinelle d. h. alkohol- und wasserhältige aber = 0,845) besitzt, durch längern Einfluss der Atmosphäre zum Theil in Wasser und Essigsäure übergeht, während auch Stickgas absorbirt wird; 10 Theile Wasser nehmen einen Theil Aether auf, der übrige Aether schwimmt als eine besondere Schichte auf dieser Mischung, mit Weingeist läfst er sich in jedem Verhältnifs mischen; er verdampft sehr schnell bei gewöhnlicher Temperatur unter Kälteerregung; einer Kälte von — 40° Reaum. ausgesetzt, friert und schon bei + 28° Reaum. siedet er, wobei sich der Aether überdestilliren läfst, er ist äufserst entzündlich, fängt schon bei Annäherung brennender Körper Feuer *), brennt dann unter Rufsabsetzung mit heller Flamme; beim vollständigen Verbrennen bildet sich aus dem Aether blofs Wasser und Kohlensäure; kömmt aber die Flamme mit wärmeleitenden Körpern in Berührung, so setzt sie viel Rufs ab, während einer unvollständigen und langsamen Verbrennung bildet sich auch Essig (Lampen-) säure, so auch wenn er unter Luftzutritt kocht; durch glühende Röhren geleitet, zerfällt er in mehrere Gasarten, als Kohlenwasserstoff, Kohlenoxydgas und Kohlensäure, in der Vorlage setzt sich ein crystallinisches und ein schmieriges Oehl ab, während in der Röhre Kohle abgesetzt wird; durch Chlor, Salpeter- und Schwefelsäure wird er zersetzt. Sonst löst er Schwefel, Phosphor, Jod, Brom und viele andere Stoffe, darunter auch solche, auf die der Alkohol nicht wirkt, auch mehrere Salze und Chloride (S. 782) auf, womit verschiedene Arzneymittel, wie der Gold- und Zinkäther, und mehrere andere dergleichen Auflösungen entstehen, die gehörigen Ortes näher

*) Dieserwegen ist beim Ueberfüllen des Aethers, und beim Abnehmen desselben, beim Kerzenlichte jede Annäherung des letztern zu vermeiden.

bezeichnet wurden. — Aufserdem dient der Aether zur Trennung verschiedener organischer Stoffe.

Fehlerhaft ist der Aether, wenn er nicht das oben angegebene, sondern ein gröfseres specifisches Gewicht besitzt, schwefligt riecht, das Lackmuspapier röthet, nicht gänzlich an freyer Luft verdampft, mit Wasser geschüttelt, bedeutend mehr als den 10. Theil des Gewichtes verliert.

§. 693. Schwefeläther-Weingeist, *Hoffmanns* schmerzstillender mineralischer Liquor (*Aether sulfurico-alcoholicus*, *Spiritus aetheris sulfurici*, *Liquor anodynus mineralis Hoffmanni*, *Liquor aethereus sulfuricus*, *Aether sulfuricus alcoholicus*). Derselbe war schon vor *Hoffmann* dem *Martmeyer* bekannt. Man kann dieses Arzneymittel zwar (*Ph. austr.* 1812) durch Vermengen eines Theiles Schwefeläthers mit 3 Theilen Weingeist v. 0,850 bereiten, jedoch hat dieses nicht den angenehmen Geruch und milden Geschmack, welchen die durch Destillation erhaltene Flüfsigkeit äufsert, was wahrscheinlich durch den gröfsern Wassergehalt und durch die innigere Verbindung der beiden oben erwähnten Substanzen in dem auf letzterwähnte Weise dargestellten Hoffmannsgeiste bedingt wird. Um letztern durch Destillation zu produciren, werden vorher 1 Pf. concentrirte Schwefelsäure mit 3 Theilen Alkohol von 0,830 specifischem Gewicht, wie beim Aether angegeben, vermengt, eben so destillirt, und dieselben Bemerkungen in Anwendung gebracht; der erhaltenen ätherisch-alkoholischen Flüfsigkeit wird gleichfalls $\frac{1}{10}$ gelöschter Kalk und Manganhyperoxyd zugesetzt, eine Zeit unter öfterm Umschütteln stehen gelassen, und einer neuerlichen, nun den Siedepunct nicht erreichenden Destillation unterworfen, die erhaltene Flüfsigkeit mufs ebenfalls an einem kalten Orte wohl verwahrt, vorräthig gehalten werden.

Bei dieser Destillation geht ein grofser Theil Alkohol, besonders wenn die Hitze nicht stark ist, unverändert über, und erst später folgt die Aetherbildung, wel-

cher Aether aber vom Alkohol aufgenommen wird. Man muſs daher die Vorlagen kühl erhalten, damit der später übergehende Aether nicht verflüchtiget, sondern vom Alkohol wirklich aufgelöst werde.

Der Hoffmannsgeist wird nach den übrigen Pharmacopöen gleichfalls entweder durch Mischen oder mittelst Destillation bereitet, jedoch werden verschiedene Quantitäten der Zuthaten vorgeschrieben, so, daſs das Präparat hiernach einen sehr ungleichen Aethergehalt besitzen wird; am übereinstimmendsten mit obiger Vorschrift ist die *Pharm. bavarica*, *borussica*, *ferrarense*, *hannoverana*, *oldenburgica* und *poloniae*, welch erstere ihn, wie oben angegeben, durch Destillation, die übrigen aber durch Mischen von 1 Theil Aether mit 3 Theilen höchst rectificirtem Weingeist darstellen lassen; die *Pharm. gallica* läſst 1 Theil Schwefelsäure mit 2 Theilen Weingeist, die *Pharm. sardoa* und *würtembergica* aber 1 Theil der erstern und 6 Theile des letztern destilliren.

Der Hoffmannsgeist kömmt im Geruch, Geschmack, und den übrigen Eigenschaften mit dem Aether überein, jedoch besitzt er selbe in einem mindern Grade, daher er nicht so flüchtig etc. ist, und auch ein specifisches Gew. von 0,835 zeigt.

Uebrigens darf man gleichfalls keine freye Säure, keinen stechenden Geruch, und vorzüglich auch kein gröfseres spec. Gew. wahrnehmen.

Vom eisenhältigen Aethergeist war schon S. 780 die Rede, demnach hier noch des sogenannten Jod- und des Phosphoräthers erwähnt wird; ersterer (*Aether sulfurieus jodatus*) wird durch Auflösen von 1 Theil Jod in 10 Theilen Aether erhalten, und stellt eine dunkelrothbraune Flüfsigkeit dar, die Geruch, Geschmack und das übrige Verhalten mit den Bestandtheilen gemein hat, demnach sie ihrer Flüchtigkeit wegen in genau schlieſsenden Flaschen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden muſs. Der gephosphorte Aether (*Aether phosphoratus*) wird nach Vorschrift der preufsischen Pharmacopöe erhalten, wenn man 6 Gran zerschnittenen Phosphor mit 1 Unze Aether in einem wohl zu verschlieſsenden Gefäſse übergieſst, und die Auflösung

durch Schütteln (S. 1258) und Stehenlassen bewirkt, dann nach 4 Tagen das klare Fluidum von dem Ungelösten abgiefst, und in 2 Drachmen fassende Fläschchen gut vermacht aufbewahrt. Sie soll klar seyn, nach Phosphor riechen, aber nicht sauer reagiren.

i) Alkohol und Essigsäure lassen sich in allen Verhältnifsen mengen, ohne aber auf einander chemisch zu wirken; selbst einer Destillation unterworfen, entsteht nur eine geringe Quantität einer ätherischen Verbindung, Essignaphta oder Essigäther genannt; setzt man aber dem Gemenge von Essigsäure und Alkohol etwas Schwefelsäure zu, so erfolgt die Bildung der Essignaphta vollständig während einer einmaligen Destillation. — Gewöhnlich wird besagte Essignaphta (*Naphta aceti*, *Aether aceticus*, vom Grafen *Lauragais* 1759 entdeckt) durch Zersetzung essigsaurer Salze mittelst Schwefelsäure und Weingeist dargestellt. Nach Vorschrift der österr. Pharmacopöe verfährt man, um ihn darzustellen, folgendermassen: In eine im Sandbade befindliche tubulirte Retorte kommen 8 Unzen, in gelinder Wärme getrocknetes, essigsaures Natron, darauf wird ein bereits erkaltetes Gemenge von 3 Unzen concentrirter Schwefelsäure, und doppelt so viel Alkohol von 0,830 spec. Gewicht gegossen, und bei sehr gelindem Feuer fast bis zur Trockenheit destillirt; die übergegangene Flüfsigkeit schüttelt man mit dem vierten Theil Kalkwasser, um den Aether abzusondern, der dann durch eine nochmalige Destillation aus dem Aschenbade gereiniget, und in einer gut verschlossenen gläsernen Flasche aufbewahrt wird.

Zu bemerken ist:

a) Das essigsaure Natron soll möglichst frey von salzsauern Salzen, sonach früher hiervon gereiniget werden, um nicht den Aether zu verunreinigen.

b) Die Mischung von Schwefelsäure *) und Weingeist, der

*) Besser ist es, wenn man die Schwefelsäure etwas vermehrt, sonach auf 8 Theile Salz 4 Theile Vitriolöhl nimmt. — Oft

aber nicht schwächer als angegeben seyn darf, weil sich sonst zu wenig Aether absondert, muſs vorsichtig auf das bereits in der Retorte befindliche, gehörig getrocknete, essigsaure Natron eingetragen werden, damit man den Retortenhals etc. nicht sehr verunreinige, auch kann man Alles 24 Stunden stehen lassen.

c) Als Vorlage nimmt man einen Ballon mit 2—3 *Woulfe*'schen Flaschen, die mit gleichschenkligen Röhren verbunden, und überhaupt wie beim gewöhnlichen Aether zusammengestellt sind, eben so müssen alle Fugen möglichst vermacht seyn.

d) Die Rectification des Aethers muſs mit gegen Ende gewechselter Vorlage bei sehr gelinder Hitze geschehen, da das letzte Destillat meist minder rein ist.

Der Vorgang bei dieser Aetherbildung ist nach genauerer Ermittlung folgender: Die Schwefelsäure veranlaſst den Alkohol auf die schon bekannte (S. 1247) Weise, in Aether und Wasser zu zerfallen; da hier die Schwefelsäure einen mächtigern positiven Stoff vorfindet, so geht sie an das Natron des angewandten Salzes über, scheidet somit die Essigsäure aus, welche mit dem nun gleichzeitig frey werdenden Aether in Berührung kömmt, sich mit selbem verbindet, und somit den Essigäther — aus Aether und Essigsäure, oder was dasselbe ist, nach der von *Dumas* und *Boullay* aufgestellten Ansicht, aus ölbildendem Gas, Essigsäure und Wasser bestehend — darstellt. Die preuſsische Pharmacopöe läſst den Aether auf gleiche Weise, nur in etwas veränderter Quantität der Bestandtheile, nämlich aus 12 Unzen getrockneten essigsauerm Natron, 6 Unzen Vitriolöhl und 10 Unzen höchst rectificirtem Weingeist darstellen, mit verdünnter Kalilauge schütteln, dann über Bittererde und Kohlenpulver rectificiren, womit in geringen Abweichungen die Vorschriften anderer Dispensatorien übereinkommen, nur daſs mehrere derselben essigsaures Kali statt dem Natron-

---

sondert sich beim Vermischen des Fluidums mit Kalkwasser nichts ab, sondern Alles mischt sich zusammen, in welchem Falle der Mischung so lange Calciumchlorid zugesetzt wird, bis die Absonderung des Aethers erfolgt ist.

salze nehmen lassen, was jedoch auf das Präparat keinen Einfluss hat, in so ferne kein Ueberschuss an Schwefelsäure angewendet wird, wie es bei der hessischen Pharmacopöe der Fall ist, die gleiche Theile essigsaures Kali, Vitriolöhl und Weingeist zu nehmen vorschreibt, wo dann auch gewöhnlicher Aether und freye Essigsäure übergehen wird. Die *Phar. bavarica* läfst dieses Präparat aus 2 Theilen gröblich zerstossenen essigsauerm Bleyoxyd, das in einer Tubulatretorte mit einer erkalteten Mischung von einem Theil Vitriolöhl und eben so viel höchst rectificirtem Weingeist übergossen, dann nach 24stündiger Digestion bei gelindem Feuer und kalt erhaltener Vorlage destillirt wird, bereiten, das Destillat dann mit dem 6. Theile Kalkwasser schütteln und rectificiren. Obwohl nicht zu läugnen ist, dafs bei gehöriger Vorsicht, besonders bei der Rectification über etwas Bittererde und Kohle sich ein reiner Essigäther bereiten läfst, so wird dagegen bei Anwendung von unreinem Bleyzucker (S. 1035) unvorsichtigem Eintragen, und besonders bei unterlassener Rectification ein sehr fehlerhaftes und selbst schädliches Präparat erhalten. Uebrigens müfste der Bleyzucker selbst bei gelinder Wärme von dem gröfsten Theil Crystallwasser befreyt werden, weil sich dann wenig Essigäther abscheidet; das Eintragen von gröblich zerkleinertem Bleyzucker hat den Zweck, das Verstauben desselben zu verhindern. Nach *Bucholz's* Vorschrift werden 40 Theile Bleyzucker, 23 Theile Vitriolöhl und 20 Theile des stärksten Weingeistes, wie beschrieben — jedoch aus einem Kolben mit aufgesetztem Helm — einer Destillation unterworfen. Die ältere Methode, Alkohol, Schwefel- und Essigsäure einer Destillation zu unterwerfen, ist nicht allein kostspieliger, sondern auch minder zweckmässig (*Van Mons* über Essignaphta 29. B. S. 268).

Der Essigäther bildet eine wasserhelle klare Flüssigkeit, die einen angenehmen, erquickenden, fast weinartigen Geruch, und einen gleichsam gewürzhaften,

auch kühlenden Geschmack, ein spec. Gew. von 0,950 (über Calciumchlorid rectificirt aber 0,880) und keine Reaction besitzt, welch letztere sie auch nicht durch Einfluſs der Luft annimmt; vom Wasser braucht dieser Aether 8 Theile, mit Alkohol läſst er sich aber in jedem Verhältniſse mischen; er ist gleichfalls flüchtig, doch minder als der gewöhnliche Aether, siedet bei + 57° R. und läſst sich dann überdestilliren; in Berührung der Luft läſst er sich entzünden, brennt mit hellgelber Flamme und Entwicklung von Essigsäure, Wasser und Kohlensäure; durch anhaltendes Digeriren mit Kali bildet sich essigsaures Kali und Weingeist; durch Vitriolöhl zerfällt er in Aether und Essigsäure, eben so wird er durch Salpetersäure und Chlor zersetzt.

Unrein ist selber, wenn er sauer reagirt, stechend, oder stark nach gewöhnlichem Aether riecht, durch Schwefelwasserstoff einen Metallgehalt, oder durch salpetersaure Silbersolution Salzsäure anzeigt. Von der etwa vorhandenen schwefligen Säure kann er durch Schütteln mit Manganhyperoxyd und darauffolgende Destillation über etwas essigsauerm Natron befreyt werden. Auch soll das Wasser von selbem nie mehr als den 8. Theil aufnehmen.

Essigätherweingeist, vegetabilischer schmerzstillender Geist (*Spir. aetheris acetici*, *Liquor anodynus vegetabilis*). Derselbe ward von *Schiffel* 1769 zuerst bereitet, und kann entweder durch Vermengen von einem Theile Essigäther mit 3 Theilen Weingeist, oder durch Destillation oben angegebener Zuthaten, nur mit dem dreyfachen Gewichte Weingeist erhalten werden.

Er besitzt die Haupteigenschaften des Essigäthers, nur in einem viel geringern Grade, und muſs dieselben Proben der Reinheit aushalten.

Eisenhältiger Essigäthergeist (S. 1060).—Essigäther enthalten übrigens alte Weine, der aus Weinen bereitete Weingeist, und auch der Branntwein, wenn während der Gährung Essigsäure gebildet wurde; eben so der Weinessig, wenn nicht aller Alkohol in Essigsäure verwandelt wurde.

Alkohol und Salze, organische und andere Stoffe. Der Alkohol löst eine bedeutende An-

zahl Salze auf, die bald unmittelbar, bald mittelbar chemische und pharmaceutische Anwendung finden; besonders sind es die organischen Stoffe, als Oehle, Harze, Balsame, vegetabilische Säuren und Oxyde, und noch andere Stoffe, welche in Verbindung mit Alkohol, als aromatische Geister, Tincturen, Solutionen etc. arzneyliche Anwendung finden; die Anwendung des Alkohols als Trennungs-, Reinigungs- und Prüfungsmittel wurde im Verlaufe dieses Buches häufig angezeigt.

B) *Essiggährung.*

§. 694. Alle Flüfsigkeiten, welche die Weingährung erlitten haben, können unter besondern Umständen noch eine weitere Veränderung erleiden, wodurch nämlich ihr Alkoholgehalt in Essigsäure umgewandelt, daher diese Umwandlung die saure oder Essiggährung genannt wird. Jene Flüfsigkeiten, die Zucker oder Stärkmehl aufgelöst enthalten, liefern nach erfolgter Gährung gleichfalls Essig; allein damit besagte Säure gebildet wird, mufs ohne Zweifel die weinige Gährung vorausgehen, die jedoch in den wenigsten Fällen zu unterscheiden ist, da jedes Alkoholtheilchen, wie es sich bildet, in Essigsäure übergeht, wornach also die erste Periode der Gährung ganz unbemerkt vor sich geht; indessen gibt es Substanzen, die im aufgelösten Zustande ohne alle bemerkbare Gährung, blofs durch verändertes Mischungsverhältnifs in Essigsäure übergehen, wie die aufgelösten Pflanzensäuren, die wässerige Gummilösung; auch Zucker- und Stärkmehllösung kann durch gewisse Stoffe, besonders durch das mittelst Essigsäure aus dem Safte der Erdäpfel gefällte Pflanzenweifs directe in Essigsäure übergehen.

Die Bedingnifse zur sauern Gährung sind:

1) Eine alkoholische oder der Weingährung fähige Substanz in hinlänglicher Menge Wasser aufgelöst, denn eine zu concentrirte Zuckerlösung, und ein sehr alkoholreicher Wein werden

nicht sauer; je verdünnter die meisten Flüfsigkeiten sind, deste leichter werden sie sauer.

2) Ferment. Dieses kann entweder in schon gebildetem Essig, Sauerteig, Essighefen oder sogenannter Essigmutter, Kleber u. s. w. bestehen. — Weine in ein Fafs, worin Essig war, überleert, werden sauer; eben so gehen schlechte Weine wegen des überschüssigen Ferments, wenn solches nicht durch Schwefeln, durch Zusatz bitterer Stoffe, oder auf andere Weise verändert wird, nach und nach in Essig über; reiner verdünnter Alkohol wird für sich nicht sauer.

3) Eine Temperatur von etwa + 20° R. und darüber; im Sommer werden demnach mehrere Flüfsigkeiten sauer; die es in kälterer Jahrszeit nicht werden. Die Essigbildung geht zwar bei bedeutend niederer Temperatur, jedoch viel langsamer vor sich; eine über + 30° betragende Wärme ist wegen schneller Verdunstung der Flüfsigkeit der Essiggährung minder günstig.

4) Unmittelbarer Luftzutritt während des ganzen Prosesses, daher nicht blofs zur Einleitung desselben, wie bei der Weingährung; da eine grofse Quantität Fluidum — in einem Gefäfse befindlich — weniger Oberfläche darbietet, als wenn selbes in kleineren Quantitäten vertheilt, mit grofser Oberfläche der Luft ausgesetzt ist, so wird in ersterm Falle die Flüfsigkeit langsamer als in letzterm sauer. Die in neuern Zeiten in Ausführung gebrachten Methoden, alkoholische Flüfsigkeiten in der kürzesten Zeit in Essig zu verwandeln, was man unter der Schnellessigfabrication begreift, beruhen allein darauf, dieselben mit essigbältigen Substanzen und mit einem grofsen Volumen Atmosphäre bei gesteigerter Temperatur in Berührung zu bringen; zu diesem Ende wird ein aufrechtstehendes Fafs, das in der halben Höhe mit einer oder auch mehreren Oeffnungen versehen ist, bis auf eine bestimmte Höhe mit Buchenholzspänen, die früher in Essig eingeweicht wurden, angefüllt, darauf ein, auf angebrachte Latten oder einem Reif ruhender durchlöcherter Deckel oder zter Boden, und so auch oberhalb ein 2. Deckel gelegt, der eine Oeffnung zur Aufnahme eines Trichters hat; unterhalb dieses Deckels befindet sich noch eine Oeffnung, um einen Thermometer darin befestigen zu können; nachdem die dazu bestimmte Stube bis auf + 30 — 32° erwärmt worden, wird die bis auf 18 bis 20° erwärmte Mischung von Branntwein, dem man klare Maische, Essig oder Bier zusetzt, aufgegossen, und zwar durch eine Art Brause, damit die Flüfsigkeit in zertheiltem Zustande

in Berührung der Luft komme, durch welche die Säuerung geschieht. Durch eine unterhalb des Fasses angebrachte Abflufsröhre wird der Essig abgelassen und nach Umständen weiter behandelt. Das Umständliche ist in *Erdmanns* Journal der technischen und ökonomischen Chemie 11. B. 2. Heft S. 101 u. s. f. nachzulesen.

Befördert wird die Essiggährung aufserdem durch Einflufs der Electricität, demnach Bier, Milch etc. während einem Gewitter leicht sauer werden; *Achard* säuerte Wein und Bier durch electrische Entladungen.

Die Phänomene der Essiggährung bestehen in Folgendem: Die derselben ausgesetzten Flüfsigkeiten fangen an, trübe zu werden, indem sie eine schleimige Substanz absondern, die die Oberfläche derselben als eine kähmige Haut bedeckt, eine geringe Temperaturserhöhung und eine innere Bewegung stellt sich ein, welch letztere aber dann bemerkbarer wird, wenn die Flüfsigkeit zuckerhältig war, in welchem Falle sich auch Kohlensäure entwickelt; die Flüfsigkeit absorbirt nun eine grofse Menge Sauerstoffgas, was bis nach beendigter Essigbildung fortgeht, wornach die Flüfsigkeit zur Ruhe gelangt, sich klärt, indem die festen Theile sich als sogenannte Essighefen absetzen, während dieselbe eine saure Beschaffenheit angenommen hat und Essig heifst. Die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure ist demnach eine wahre Oxydation, welche, wie schon S. 1030 gesagt, auch durch Mithülfe des Platinschwarzes bezweckt, wodurch aus 2 Atomen Alkohol, unter Aufnahme von 4 Atomen Oxygen, 1 Atom Essigsäure und $1\frac{1}{2}$ Atom Wasser gebildet wird; die Stärke des Essigs richtet sich daher immer nach der Menge des vorhanden gewesenen Alkohols oder Zuckers, die Beschaffenheit desselben aber nach den verschiedenen Nebenbestandtheilen, daher, wie 2. Band S. 614 gesagt, jede Art Essig besondere Bestandtheile enthält, durch welche sie sich so ziemlich von andern Sorten unterscheiden läfst. Einen sehr guten Essig erhält man nach *Cadet de Gassicourts* Vorschrift, wenn man 124

Theile Zucker in 868 Theilen Wasser auflöst, und mit 80 Theilen gewöhnlicher Bierhefe versetzt den vorbesagten, zur Essiggährung günstigen Umständen blofs gibt, oder schwachen Weingeist mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes erwärmter guter Essigsäure vermischt, oder 24 Pf. reines Honig in 175 Mafs Wasser auflöst, 2 Pf. Weinstein und 4 Pf. Roggenbrot, das mit einer hinlänglichen Menge Essig getränkt ist, endlich noch 10 Mafs Branntwein hinzusetzt, und Alles, wie angezeigt, der sauern Gährung überläfst. Die Hauptbestandtheile jedes Essigs sind Essigsäure und Wasser; aufser diesem enthält er extractive und färbende Theile (so ist Essig von rothen Weinen gleichfalls roth), dann, nach Beschaffenheit der der Gährung ausgesetzten Substanzen, vegetabilische Säuren, oft auch Kleber, Stärkmehl, unveränderten Weingeist, Essigäther, nach Umständen auch Salze und andere Bestandtheile; die Menge der vorhandenen Essigsäure ermittelt man durch Neutralisirung mit einem Alkali, die andern fremdartigen Beimischungen auf die, z. B. S. 615 u. s. f. beschriebene Weise, wo auch das übrige in pharmaceutischer Hinsicht Wissenswerthe zu finden ist. Ist der Essig zu schwach, so erleidet er eine Veränderung, welche man das Abstehen oder Schalwerden heifst, was mit der Fäulnifs einige Aehnlichkeit hat; er wird nämlich schleimig, trübe, die Oberfläche bedeckt sich mit einer Art Schimmel, er verliert seinen sauern Geschmack, und nimmt eine unangenehme Beschaffenheit an; durch Zusatz von Alkohol oder starken Essig, durch Aufkochen oder langsames Abdunsten kann man diesem vorbeugen; dafs Essig durch Frostkälte concentrirt werden kann, ist schon S. 341 in der Anm. gesagt worden.

C) *Fäulnifs*

oder Verwesung heifst man jenen Entmischungsprozefs, vermög welchem todte organische Stoffe — wenige ausgenommen — mit Hülfe der Feuchtigkeit, gehinderten Luftzutritt und eine mäfsige Wärme, un-

ter Entbindung von Gasarten ganz zerstört werden, und demnach in einfachere Zusammensetzungen übergehen. Da diese Art Gährung keine Beziehung auf Pharmacie hat, so können wir die umständlichere Beschreibung derselben der allgemeinen Chemie überlassen.

§. 695. Die Producte, welche organische Stoffe durch Einwirkung stärkerer Wärmegrade liefern, sind sowohl von den Umständen, unter welchen sie der Hitze ausgesetzt werden, wie auch von ihrer Intensität und der Dauer, durch welche letztere auf erstere wirken kann, verschieden.

Läfst man vegetabilische Substanzen einer mäfsigen Wärme unter Luftzutritt einige Zeit hindurch ausgesetzt, so begreift man dieses unter der Benennung Rösten, wovon auch S. 211 die Rede war; hierdurch verlieren nämlich die organischen Stoffe ihr Wasser und andere flüchtige Theile, während die fixern braun werden, und einen sogenannten brenzlichen Geschmack annehmen.

Werden dagegen nicht flüchtige organische Stoffe, nachdem sie durch Austrocknung von ihrem hygroscopischen Wasser befreyt worden sind, in Destillirapparaten einer höhern Temperatur ausgesetzt, so geht zuerst das noch vorhandene Wasser über, dann bildet sich ein weifser Rauch, während sich auch Gasarten zu entwickeln anfangen; in der Vorlage condensirt sich Anfangs eine farbenlose, dann immer mehr und mehr gefärbte Flüfsigkeit, die theils öhlig, theils wässerig ist, gegen Ende wird aber das übergehende Oehl dicklich und schwarz, zuletzt auch pechartig. Im Verlaufe dieses Vorganges haben sich die Bestandtheile des organischen Stoffes in andern Verhältnifsen vereinigt, und hierdurch verschiedene neue Zusammensetzungen gebildet, worunter die vorzüglichsten Wasser, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, brenzliches Oehl, Essigsäure oder Ammoniak, andere Säuren, als Fett-, brenzliche Weinstein-, Schleim- und die sogenannten Brand-

Die nach Entweichung aller flüchtigen Producte im Destillirgefäfse bleibende Substanz heifst **Kohle** (S. 504); sie ist zurückgeblieben, weil bereits aller Wasser- und Sauerstoff zu weitern Verbindungen verbraucht, und auch keine andern Stoffe vorhanden sind, mit denen der Kohlenstoff flüchtige Zusammensetzungen eingehen kann; nach Beschaffenheit der, der trockenen Destillation unterworfenen Substanzen, und der hierbei statt gefundenen Hitze, hat sie eine verschiedene Beschaffenheit; sie ist nämlich entweder porös, mehr oder weniger zusammengesintert, oder hat die Form des organischen Stoffes beibehalten; ferner matt oder metallglänzend, fest oder zerreibbar, grau oder dunkelschwarz, leicht oder schwer verbrennbar, und demnach zu verschiedenen Zwecken mehr oder minder tauglich, wovon S. 504 mehr gesprochen wurde.

Die Kohle (2. B. S. 621) selbst ist, wie am besagten Orte besprochen, keine einfache Substanz, sondern enthält noch Wasser-, manchmal auch Stickstoff, aufserdem meistens feuerbeständige mineralische Substanzen — wahrscheinlich in binärer Verbindung mit Kohlenstoff — die erst wieder durch das Verbrennen der Kohle oxydirt werden, wornach die zurückbleibende **Asche** ein Gemenge mehrerer Oxyde und Salze ist, welche zur Gewinnung der Pottasche (2. B. S. 622) und der Soda benützt wird.

Erfolgt die Zerstörung organischer Substanzen in offenen Räumen dergestalt, dafs sich nicht alle Bestandtheile (S. 1009) in binäre Gasarten verwandeln können, so entwickeln sie **Rauch** und **Rufs** *), welche sich an kältere Körper absetzen, und nach Beschaffenheit, entweder Kohle, wie der sogenannte Kien- und Lampenrufs, mit wenig empyreumatischen Theilen ver-

*) Nach *Braconnot* enthält der Flatterrufs einen eigenthümlichen Stoff, **Asbolin** genannt, durch welchen die Wirkung desselben gegen den Bandwurm bedingt wird (siehe *Annales de Chimie et de Physique* XXXI. B. S. 46).

mengt, oder wie der Glanzruſs, (2. B. S. 622) Brandharz, Brandöhl, wenig Kohlenstoff (Ulmin S. 1198), brenzliche Säure, zuweilen auch Ammoniak und Metalloxyde enthält, die durch die Hitze vonden vorbesagten Substanzen mitgerissen worden sind, und sich mit selben vereinigt haben.

V. Nähere Bestandtheile des Thierreiches überhaupt.

§. 696. Obgleich die nähern Bestandtheile des Thierreiches gleichfalls zahlreich sind, so haben doch nur wenige pharmaceutische Beziehung, daher die Betrachtung derselben hier nur überhaupt geschieht.

Unter den Säuren animalischer Abkunft verdienen folgende Erwähnung:

1. Ameisensäure (*Acidum formicium*), welche sich in den Ameisen befindet, und in Verbindung mit ätherischem Ameisenöhl in den Ameisengeist während der Destillation der Ameisen mit Weingeist übergeht; aufserdem wird sie durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure und schwarzen Manganoxydes auf Weinsteinsäure (S. 1082), und bei der trockenen Destillation des rohen Weinsteins nach *Göbel* (S. 1106) erzeugt. Destillirt man Ameisen mit Wasser oder dem ausgepreſsten Safte derselben für sich, so bekömmt man eine saure Flüſsigkeit, worauf ein Oehl schwimmt; entfernt man letzteres, sättigt erstere mit Natron, dampft selbe ab, und zersetzt das Salz durch neue Destillation mit Schwefelsäure, so erhält man die reine Säure als eine wasserhelle Flüſsigkeit, die einen stechend sauern Geruch und sauern Geschmack besitzt, im Wasser und Weingeist leicht löslich, flüchtig ist, und mit Grundlagen besondere Salze liefert.

Der Ameisengeist (*Spiritus formicarum*) (*Phar. austr.* 1794) wird erhalten, wenn man 1 Theil frische (zerstossene) Ameisen mit 3 Theilen rectificir-

tem Weingeist aus einer Glasretorte einer Destillation unterwirft, und 2. Pf. hiervon abzieht.

Selber bildet eine farbenlose wasserhelle Flüfsigkeit von eigenthümlich säuerlich-geistigem Geruch, und gleichem, etwas beifsendem Geschmack, wie er auch sauer reagirt, und durch Wasser schwach milchigt wird.

2. Buttersäure macht den riechenden Bestandtheil der frischen Butter aus, ist im reinen Zustande öhlig, riecht nach Butter, schmeckt süfslichsauer, ist löslich und flüchtig.

3. Milchsäure ist ein Bestandtheil der sauern Milch, und demnach auch der Molken, aufser welchen sie nach *Berzelius* frey oder verbunden in allen thierischen Flüfsigkeiten und dem Muskelfleisch vorkömmt. In den Molken ist sie in Verbindung mit Phosphorsäure zu finden, die man aber durch Kalkwasser abscheiden kann, wornach man wieder den Kalk durch Zuckersäure entfernen mufs. Sie ist eine uncrystallisirbare, farbenlose Flüfsigkeit, die einen stark sauern Geschmack besitzt, leicht löslich ist, in der Hitze zersetzt wird, und sich mit Basen verbindet.

§. 697. Von den indifferent animalischen Stoffen sind folgende pharmaceutisch merkwürdig:

1. Ambrastoff, Amberin, auch Amberfett und Amberharz genannt, macht den Hauptbestandtheil der grauen Ambra (2. B. S. 642) aus, welche auch in der Ambraessenz enthalten ist; behandelt man demnach die Ambra mit heifsem Alkohol, filtrirt die Flüfsigkeit, und überläfst sie dem freywilligen Verdunsten, so sondert sich das Amberin ab, das durch neuerliches Auflösen gereinigt werden kann; es ist glänzend weifs, hat einen angenehmen Geruch, keinen Geschmack, ist im Wasser nicht, im Alkohol und Aether aber leicht löslich, schmilzt leicht, und geht, mit Salpetersäure behandelt, in Amberinsäure über.

2. Blutroth ist der färbende Theil des Blutes rothblütiger Thiere; früher hatte man Bocks- und auch

anderes Blut eingetrocknet, und als Arzneymittel gebraucht, wo es dann aber das Blutwasser und Faserstoff beigemengt enthält; sonst wird das Ochsenblut zur Darstellung des eisenblausauern Kalis (S. 980), dann in technischer Beziehung als Klärmittel gebraucht, wie auch die nach dem Verkohlen und Glühen mit kohlensauerm Kali zurückbleibende Kohle ein vorzügliches Entfärbungsmittel ist. Behandelt man den von Blutwasser getrennten Blutkuchen mit kaltem Wasser, und dunstet die filtrirte Flüfsigkeit ein, so erhält man das unreine Blutroth, das durch Verdünnen mit zehn Theilen Wasser und gelindes Erhitzen coagulirt niederfällt, und dann eine braunrothe, getrocknet aber eine ganz schwarze feste zähe Masse darstellt, die sich dann nicht mehr im Wasser, wohl aber in stärkern Pflanzensäuren und Aetzalkalien auflöst.

3. Cantharidin ist ein eigenthümlich scharfer Stoff der sogenannten spanischen Fliegen (2. B. S. 649), welcher erhalten wird, wenn man ein wässeriges Extract aus selben bereitet, dieses mit Aether digerirt, die ätherische Tinctur dann verdunsten läfst, den Rückstand mit kaltem Weingeist behandelt; wornach dieser Stoff rein zurückbleibt, und in diesem Zustande weifse kleine Blättchen bildet, die die blasenziehenden Eigenschaften der Canthariden im höchsten Grade besitzen, denn $\frac{1}{180}$ Gran bringt, an die Lippen gestrichen, schon kleine Blasen hervor; im Wasser und kalten Weingeist ist er nicht, wohl aber in kochendem Alkohol, wie auch im Aether und Oehlen löslich; in der Hitze schmilzt er zu einem gelben Oehle nnd sublimirt sich später.

4. Castorin ist ein Bestandtheil des Bibergeils (2. B. S. 629), woraus jenes dargestellt werden kann, wenn man selbes mit dem sechsfachen Gewichte Alkohol in der Hitze behandelt, und die Auflösung noch heifs filtrirt, wo nach dem Erkalten das Castorin in unreinem Zustande sich absetzt, das durch Waschen mit kaltem Alkohol von der anhängenden harzigen Sub-

stanz gereinigt werden kann, wornach es gelblicht weifse, kugelig zusammengehäufte Nadeln bildet, einen schwachen Geruch nach Bibergeil, und gleichen, zuletzt aber gleichsam metallisch herben Geschmack besitzt, an der Luft unverändert bleibt, sich in kaltem Wasser nicht, sondern nur in heifsem Alkohol und Aether auflöst; in der Hitze schmilzt selbes, läfst sich entzünden, und brennt mit lebhafter Flamme; verdünnte Säuren nehmen es auf, nicht aber die Alkalien.

5. Cochenillstoff oder Carminium ist der reine rothe Färbestoff der Cochenille (2. B. S. 651), welcher in Verbindung mit etwas thierischem Stoffe und der zur Niederschlagung angewandten Erde oder Säure den Carmin ausmacht, der aber nicht als Arzneymittel, sondern nur als Färbesubstanz angewandt wird. Digerirt man die gepulverte Cochenille mit Aether, um die fettige Materie auszuziehen, extrahirt selbe dann mit kochendem Alkohol in einem verschlossenen Gefäfse, und läfst darauf die Auflösung erkalten, so setzt sich das unreine Carminium ab, das mit starkem Alkohol durch Digeriren aufgelöst, dann aber durch zugesetzten Aether wieder ausgeschieden wird, wornach man purpurrothe crystallinische Körner erhält, die an der Luft unverändert bleiben, sich im Wasser und Weingeist, nicht aber im Aether, dann in verdünnten Säuren auflösen, leicht schmelzen, und sich weiterhin erhitzt, zersetzen.

Die Darstellung des reinen Carmins, d. h. ohne Thonerde oder einer Säure, so wie die Handgriffe, selbes von vorzüglicher Schönheit darzustellen, ist ein Geheimnifs; die gewöhnlichste Methode besteht darin, dafs man fein gepulverte Cochenille in Flufswasser, welches in einem zinnernen Gefäfse kocht, einträgt, und zwar nimmt man auf 1 Unze der erstern 3 Pf. des letztern, worauf man Alles noch einige Minuten lang kochend erhält, dann aber 30 Gr. reinen eisenfreyen gepulverten Alaun zusetzt, und abermal einige Minuten kochend erhält. Das Gefäfs wird jetzt vom Feuer genommen, die Flüfsigkeit klar abgegossen, und in Gefäfse von Porzellän oder Fajance 3 Tage stehen gelassen, während sich der Carmin absetzt; die hiervon ab-

gegossene Flüfsigkeit liefert noch, aber minder schönen Carmin. Die keinen Carmin mehr liefernde Flüfsigkeit mit der rückständigen Cochenille und etwas Alaun gekocht, dann noch mehr vom letztern der klaren Flüfsigkeit zugesetzt, liefert, mit kohlensaurer Kalilösung bis zur gänzlichen Präcipitation versetzt, einen Niederschlag, der aus Carmin und Thonerde besteht, welcher daher auch Carminlak heifst, und als Mittel gebraucht wird, den Zahnpulvern eine schöne rothe Farbe mitzutheilen; je weniger Alaun genommen wird, desto schöner und röther ist die Farbe; um letztere zu erhöhen, kocht man auch die Cochenille mit Weinstein, oder setzt dem Absud etwas Zinnsolution zu.

6. Eyweifsstoff (*Albumen*) ist ein besonderer Stoff, der sich nicht allein in den Eyern der Vögel, sondern auch im Blute und in andern thierischen Substanzen, besonders der sogenannten serösen Flüfsigkeiten vorfindet, wie denn auch der Schneckenschleim nichts anders, als eine Eyweifsflüfsigkeit zu seyn scheint; das Eyweifs enthält immer salzige und andere Bestandtheile, insbesondere jenes der Vögeleyer Speichelstoff und Schwefel, die ihm auf keine bekannte Weise ganz entzogen werden können. — Dampft man frisches Eyweifs der Eyer bei einer Temperatur von etwa + 36° R. ein, so erhält man das trockene Eyweifs, welches kleine, durchsichtige glänzende, sehr zerbrechliche, zusammenhängende, gelblicht weifse Blättchen darstellt, die keinen Geruch, einen faden Geschmack besitzen, an der Luft unverändert bleiben, in kaltem Wasser löslich sind, welche Lösung durchsichtig, dicklich und klebrig ist, bald fault *), durch Schlagen in eine weifse schaumige Masse (Schnee) übergeht, durch Hitze, dann durch Alkohol, Chlor, Mineralsäuren und Aetzsublimat (Seite 700) coagu-

*) Einer Kälte unter o ausgesetzt, setzt nach *Couerbe* das concentrirte Eyweifs eine häutige Substanz ab, die das eigentliche Albuminin oder Oonin seyn soll, weifs, durchscheinend, geschmack- und geruchlos, in kaltem Wasser nicht, in heifsem nur aufschwellend ist, und sich in der Hitze ohne zu zerschmelzen, zersetzen läfst.

lirt, und dann eine weifse, feste, durchscheinende, elastische, galertartige, im Wasser nicht mehr, sondern nur in Aetzalkalien und Essigsäure lösliche Masse darstellt, die nach dem Austrocknen eine gelbe, harte, spröde, hornartige Substanz liefert; in vielem Wasser gelöst, erfolgt keine Gerinnung des Eyweifses durch die Hitze, sondern nur eine milchige Trübung.

Wegen der Eigenschaft des Eyweifses, im aufgelösten Zustande durch Hitze, besonders durch gerbenden Extractivstoff und durch Säuren, ausgenommen Essig- und Phosphorsäure, zu gerinnen, und so verschiedene Substanzen aus dem Wasser aufzunehmen, und in selben unlöslich zu machen, braucht man das frische oder auch getrocknete (z. B. S. 644) Eyweifs zum Klären der Decocte und anderer Flüfsigkeiten (S. 1086); aufserdem wird es, zu Schaum geschlagen, zur Bereitung des Eibischteiges gebraucht.

Mit dem Eyweifs kömmt ein anderer thierischer Stoff, die Hornsubstanz heifst, überein, welche den Hauptbestandtheil der Haut, Hörner, Nägel, Federn, Haare, Wolle etc. ausmacht; sie ist hart, elastisch, quillt durch Kochen im Wasser auf, erweicht sich in der Hitze, schmilzt später, bläht sich auf und verbrennt mit unangenehmen Geruche.

Der Faserstoff, welcher den Hauptbestandtheil des Blutes, der Muskeln, des Zellengewebes u. s. w. ausmacht, unterscheidet sich vom obigen Stoffe dadurch, dafs auf selben weder kaltes noch heifses Wasser auflösende Wirkung hat.

Dem Eyweifsstoff ähnlich ist der sogenannte Käsestoff, der sich aus der Milch während der Molkenbereitung absondert, der aber keine pharmaceutische Anwendung findet, ausgenommen, dafs selber, im frischen Zustande mit gepulverten ätzendem Kalk angemacht, einen festen Kitt (S. 279) gibt, der aber schnell verbraucht werden mufs (über Käsestoff und Milch siehe *Braconnot* in *Geigers* Magazin 32. B. S. 382). — Hat man aus der Milch in gelinder Wärme den Käsestoff durch wenig Laab ausgeschieden, so bleibt in der

klaren hellgrünen Flüfsigkeit ein käseartiger Stoff, der Zieger, aufgelöst, der die Flüfsigkeit nach dem Erhitzen wieder milchigt macht, und durch Zusatz von Essig und Erhitzen ausgeschieden wird. Er ist, frisch gefällt, weifs, wird an der Luft graulicht, und einmal ausgeschieden, im Wasser nicht wieder löslich, sondern nur mengbar.

7. Fett (*Pinguedo*, *Axungia*, *Adeps*). Die thierischen Fettarten kommen mit den Pflanzenöhlen (S. 1176 siehe *Gusserow* in *Kastners* Archiv für Chemie etc. 1. B. S. 69 und 219) überein; sie bestehen nämlich aus Elaine und Steraine, nebst welchen in manchen Arten noch besondere nähere Bestandtheile zu finden sind. Bei den Säugethieren ist das Fett in eigenen Zellen enthalten, die durch das Zellengewebe gebildet werden; um es von diesen zu trennen, werden die Fettwammen zerschnitten, mit etwas Wasser ausgeschmolzen und durchgeseiht; das ausgeschiedene Fett reinigt man durch Waschen mit Wasser, welches die noch vorhandenen galertartigen Theile aufnimmt, wornach man das noch anhängende Wasser durch gelindes Erwärmen verdunsten läfst, und das Fett dann an kühlen Orten aufbewahrt. Die Fette unterscheiden sich wenig von den Pflanzenöhlen; manche sind nämlich bei gewöhnlicher Temperatur fest, andere auch flüfsig oder schmierig, specifisch leichter als das Wasser, fühlen sich schlüpfrig oder fettig an, geben der trockenen Destillation unterworfen, die Producte der Oehle, und lassen sich auch verseifen.

Die gebräuchlichsten Fettarten sind:

a) Die Butter, die sich, wie bekannt, aus dem Rahm oder Obers, und vorzugsweise aus jenem von Kühen durch starkes Rühren und Bewegen absondert, und wovon 2. B. S. 638 die Rede war. Nach Beschaffenheit der Nahrung, welche die Thiere geniefsen, hat sie eine gröfsere oder geringere Consistenz, eine blafs- oder lichtgelbe Farbe, und einen stärkern oder schwächern Geruch; die durch gelindes Schmelzen und Schütteln mit warmen Wasser gereinigte Butter besteht nach *Chevreul* nebst Elaine, Steraine, gelbem Färbestoff, Buttersäure und Aroma, noch aus

einem besondern fettigen Bestandtheile, Butryn genannt, so wie sie während der Verseifung auch 2 besondere Fettsäuren, Caprin- und Caproinsäure genannt, liefert.

b) Schweineschmalz (2. B. S. 636).

c) Schöpsen- oder Hammeltalg (2. B. S. 636). Nach *Chevreul* besteht dieses Fett, nebst den gewöhnlichen Bestandtheilen der Fettarten, aus Hircin und freyer Hircinsäure, welch letztere auch aus ersterm während der Verseifung gebildet wird.

d) Ochsen- oder Rindstalg ist, wie bekannt, blafsgelb, schwachriechend, minder fest, als Hammeltalg, fettig anzufühlen.

e) Rindsmark, aus dem Marke der langen Knochen des Ochsens durch Auskochen mit Wasser erhalten. Es ist gelblichtweifs, ziemlich hart und fest, riecht eigenthümlich, schmeckt milde, und ist leicht schmelzbar. — Sämmtliche Fettarten machen die Basis mehrerer Salben und Pomaden aus.

f) Ameisenöhl sondert sich beim Auspressen der Ameisen aus, bleibt auch nach beendigter Destillation der Ameisensäure im Rückstande, und scheidet sich dann an der Oberfläche ab.

g) Eyeröhl (*Oleum ovorum seu e vitellis ovorum*). Selbes kann entweder aus den hartgekochten, bei gelinder Wärme so lange erhitzten Eydottern, bis sie röthlicht geworden, und zwischen den Fingern gedrückt, Oehl von sich geben, mittelst Auspressen auf die gewöhnliche Weise, wie die fetten Oehle, oder nach *Mialhe* und *Walmé* dadurch erhalten werden, dafs man in einem geräumigen Glasgefäfse frische Eydotter mit dem gleichen Gewichte Wasser gut durch einander schüttelt, dann das halbe Gewicht Aether zugibt, und neuerdings schüttelt; nach ungefähr 8 Stunden wird die Flüfsigkeit etwas erwärmt, die ätherische Solution abgegossen, und der Rückstand, wenn nöthig, nochmals auf gleiche Weise mit weniger Aether ausgezogen. Von dieser ätherischen Solution wird der Aether durch Destillation abgeschieden, der Rückstand zur Reinigung in kochendem Alkohol aufgelöst, wo dann nach dem Erkalten das Eyeröhl sich abscheidet, das durch gelindes Schmelzen vom Wasser und Weingeist getrennt, dann aufbewahrt wird.

Selbes ist von schön gelber Farbe, dicklich, etwas durchscheinend, von eigenthümlichem Geruch und mildem Geschmack, leicht schmelzbar, im Aether leicht löslich; da es bald ranzig wird, mufs es wohl verwahrt und in geringer Quantität vorräthig gehalten werden.

h) Stockfischleberöhl oder *Bergen*'scher Leberthran (*Oleum jecoris Aselli*) ist ein in neuern Zeiten als innerliches Arzneymittel in Gebrauch gekommenes Oehl, von welchem 2. B. S. 645 die Rede war.

Die von dem gemeinen Volke noch als Arzneymittel gebrauchten Fette, als Hunds-, Hasen-, Katzenfett u. s. w. (2. B. S. 627) weichen mehr oder weniger in ihren physischen Eigenschaften von einander ab, was sich besonders auf die Farbe, Consistenz, Geruch und Geschmack bezieht.

Der Zibeth (2. B. S. 627) ist gleichfalls eine fettartige Substanz, die aber noch ätherische und andere Beimengungen enthält.

Der Wallrath (2. B. S. 640) ist gleichfalls ein thierisches Fett, welches nach *Chevreul* aus einer eigenthümlichen Substanz, Wallrathfett oder Cetin genannt, und einem gelben riechenden Oehle, ähnlich dem, welches in der Hirnhöhle des Pottfisches vorkömmt, und dem Thran gleicht, jedoch reiner ist, besteht; behandelt man demnach Wallrath zuerst mit kalten Alkohol, giefst diesen ab, neuen auf, und bringt diesen in einen Kolben zum Kochen, so scheidet sich nach dem Erkalten das Cetin aus, welches, so wie das unaufgelöste neuerdings mit Alkohol in der Hitze behandelt, vollends vom Oehl getrennt wird, welch letzteres man in kaltem Alkohol aufgelöst erhält. Das Cetin bildet feine weifse perlmutterglänzende Blätter, die einen schwachen Geruch, aber keinen Geschmack besitzen, im Wasser nicht, sondern nur in kochendem Alkohol löslich sind, in der Hitze schmelzen, und sich in verschlossenen Gefäfsen verflüchtigen lassen; durch Verseifung liefert es Oehl- und Margarinsäure, dann Ethal (S. 1106); letzteres ist eine besondere wachsähnliche, geruch- und geschmacklose, crystallinische Substanz, die sich nicht im Wasser, sondern nur in warmen Alkohol auflöst, durch Verseifung keine Veränderung erleidet, sondern ohne Zersetzung in die Seife eingeht.

3. Gallerte oder Thierleim ist eine beson-

dere thierische Substanz, die sich in den meisten thierischen Theilen, als Knochen, Haut, Knorpeln, Sehnen, u. s. w. befindet, woraus sie sich durch Kochen mit Wasser ausziehen läfst. Die Schwimmblasen der Hausen, des Störs, und anderer Fische bestehen fast ganz aus Galerte, welche unter dem Namen Hausenblase (*Ichthycolla* 2. B. S. 646) im Handel vorkömmt; kocht man geraspelte Hirschgeweihe, oder auch verkleinerte reine frische Säugethierknochen, besonders Kälberfüsse mit reinem Wasser eine hinlängliche Zeit, während welcher das auf der Flüfsigkeit sich abscheidende Fett weggenommen wird, so erhält man eine reine Galerte; werden aber Klauen, Häute, Sehnen, Knorpeln u. s. w. mit Wasser, besonders im Papinschen Digestor *) ausgekocht, das Decoct dann concentrirt, bis dasselbe zu einer festen Masse gesteht, so bildet diefs den Leim, der als Klebmittel häufig gebraucht wird. Dampft man auf gleiche, jedoch reinliche Weise die aus frischem Fleisch erhaltene, vom Fett befreyte Brühe bis zur Syrupsdicke im Wasserbade ein, so erhält man nach dem Erkalten gleichfalls eine Gelée, die aber einen aromatischen Extractivstoff enthält, der sich durch Digeriren mit starkem Alkohol ausziehen läfst, und nach dem Verdunsten eine feste, gelblichtbraune, angenehm riechende und schmeckende Substanz liefert, die Osmazom heifst, welche sich im Wasser und Alkohol auflöst, und das Aroma der Fleischbrühen ausmacht, aber auch in einigen

*) Uebergiefst man die Knochen mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure, so löst diese den basisch phosphorsauern Kalk auf, und die Galerte bleibt in der Form des Knochens zurück, das noch in selben vorhandene Fett sammelt sich auf der Flüfsigkeit. — Da die so zurückbleibende Substanz eher der Hornsubstanz als der Galerte gleicht, so nimmt auch *Berzelius* an, in den Knochen befinde sich Knorpelsubstanz, die erst durch kochendes Wasser in Galerte verwandelt werde (siehe dessen Chemie 4. B. S. 441).

Schwämmen, besonders in den Agaricus-Arten vorkömmt.

Die allgemeinen Eigenschaften der Galerte bestehen in Folgendem: Sie stellt eine ungefärbte (im unreinen Zustande gelbe, rothe oder braune), durchsichtige oder durchscheinende, feste, spröde, hornartig elastische Masse dar, die weder Geruch, noch einen besondern Geschmack besitzt, an der trockenen Luft unverändert bleibt, in kaltem Wasser sich erweicht und anschwillt, in heifsem sich aber vollkommen auflöst, welche Auflösung klebrig ist, und in nicht zu verdünntem Zustande nach dem Erkalten zu einem Hydrat, Gelée genannt, gesteht, welches aber, besonders im Sommer, bald sauer wird, zerfliefst und fault. Im Alkohol ist die Galerte unlöslich, aber die wässerige Lösung läfst sich mit Weingeist mischen; in der Hitze wird die Galerte zersetzt, und liefert nebst andern gasförmigen Producten, auch kohlensauern und blausauern Ammoniak (S. 551); concentrirte Säuren zersetzen selbe, wogegen sie verdünnte Säuren und die Aetzalkalien auflösen; in der Auflösung des Leimes bringen sehr viele Metallsalze, dann der gerbende Extractivstoff einen Niederschlag hervor, welch letzterer eine Verbindung des Gerbestoffes mit der Galerte ist, und die Ledersubstanz bildet, die sich im Wasser nicht wieder auflöst; dieser Eigenschaft wegen sind sich beide Stoffe gegenseitige Reagentien S. (318 u. S. 1187).

9. In der Ochsengalle *) nahm man nach *Berzelius* eine eigenthümliche Substanz, Gallenstoff (2. B. S. 639) genannt, an, die aber nach *Tiedemann* und *Gmelin* eine sehr zusammengesetzte Substanz ist, und aus einem riechenden Stoff, Gallenharz, Pikrommel

*) Die in der Galle gefundenen Concretionen — Gallensteine genannt — enthalten ein eigenthümliches Fett, Gallensteinfett (Cholesterine) genannt, das sich nicht verseifen läfst, aber durch Salpetersäure in eine Säure übergeht.

(Gallenhonig), färbenden Stoff, Gallenasparigin, Gallenfett und Säure, dann anderen minder beständigen Stoffen besteht (siehe *Berzelius* 7. Jahresbericht S. 302 u. s. w.). Da selbe aber keine unmittelbare pharmaceutische Anwendung finden, so glaube ich die umständliche Beschreibung dieser verschiedenen Stoffe hier übergehen und auf den bezeichneten Jahresbericht hinweisen zu können.

10. Milchzucker macht, wie der Name sagt, einen Bestandtheil der Milch, und insbesondere der Molken aus, aus welchen er, wie 2. B. S. 638 gesagt, in der Schweitz im Grofsen gewonnen, und dann in Handel gesetzt wird; mit dem gemeinen Zucker hat er, wie am bezeichneten Orte erwähnt, nur wenig Aehnlichkeit, insbesondere ist er härter als dieser, knirscht zwischen den Zähnen, ist im Wasser schwerer, im Alkohol gar nicht auflöslich, hat nur einen geringen süfsen Geschmack; durch Behandlung mit Salpetersäure verwandelt er sich in eine eigenthümliche Säure, die Milchzuckersäure.

11. Oehle. Da die fetten Oehle des Thierreiches zugleich bei den Fettarten angeführt worden sind, so bleiben hier noch die in den officinellen Gegenständen besagten Reiches vorkommenden ätherischen Oehle zu erwähnen, und zwar:

a) Das Ambraöhl, welches hellgelb, angenehm riechend ist.

b) Das Ameisenöhl (S. 1273).

c) Das Bibergeilöhl, durch Destillation des Bibergeils mit Wasser erhalten, ist blafsgelb, dickflüfsig, leichter als das Wasser, stark nach Bibergeil riechend, und scharf schmeckend. — Keines derselben ist aber officinell.

12. Urinstoff oder Harnmaterie macht einen Bestandtheil des Urins der fleisch- und grasfressenden Thiere aus; derselbe wurde in neuern Zeiten wieder als Arzneymittel (siehe *Magendies* Vorschriften zur Bereitung und Anwendung neuer Arzneymittel 5.

Auflage S. 125) in Anwendung gebracht, nachdem der in frühern Zeiten aus dem gefaulten Urin destillirte Uringeist (*Spir. urinae* S. 552) schon längst in Vergessenheit kam. — Um diesen Harnstoff darzustellen, dampft man Urin bis zur starken Syrupsconsistenz ab, und übergiefst ihn mit gleichem Volumen verdünnter Salpetersäure, während man das Gefäfs, worin die Mischung geschieht, mit Eis umgibt, und dann Alles durch Umrühren in gegenseitige Berührung setzt. Nach einiger Zeit crystallisirt der Harnstoff in Verbindung mit Salpetersäure heraus, welche man mit eiskaltem Wasser gut auswäscht, und zwischen Fliefspapier gut ausdrückt, die gehörig gereinigten Crystalle werden jetzt in warmen Wasser aufgelöst, und bis zur vollständigen Neutralisirung der Säure mit kohlensauerm Kali versetzt, worauf man die Lösung neuerdings bei gelinder Wärme fast bis zur Trockenheit abdampft, und den Rückstand in einem Kolben mit absolutem Alkohol übergiefst, der mit Hülfe der Digestionswärme den Harnstoff auszieht, welcher durch langsames Verdunsten desselben crystallisirt erhalten wird.

Selber bildet farbenlose, durchsichtige, harte, vierseitige Prismen oder Nadeln, hat in reinem Zustande keinen Geruch, aber einen kühlend stechenden Geschmack, bleibt an der Luft unverändert, ist im Wasser und Weingeist leicht, aber nicht im Aether löslich, die wässerige Auflösung geht bald in Fäulnifs über, und liefert dann gleichfalls kohlensaures Ammoniak (S. 414), in der Hitze schmilzt er, bläht sich auf, und wird zersetzt, wobei er viel kohlensaures Ammoniak und ein unangenehm riechendes, brennbares Gas liefert. Mit Hülfe der Wärme wird der Harnstoff durch Säuren zersetzt, mit kalter Salpetersäure geht er aber, wie vorhin gezeigt, eine crystallisirbare Verbindung ein.

§. 698. Die Producte der Zerstörung thierischer Körper durch trockene Destillation bestehen nebst Wasser und den gewöhnlichen Gasarten, welche sich während der trockenen Destillation organischer Stoffe bil-

den, noch in kohlen-und blausauerm Ammoniak (S. 551), wenn selbe stickstoffhältig waren, brenzlichem Thieröhl, und nach *Otto Unverdorben* (siehe *Berzelius* 7. Jahresbericht S. 340 u. s. w.) noch aus verschiedenen andern Stoffen *). Die mit neuen Namen, als Odorin, Fuscin, Animin, Olanin, Ammolin und Crystallin belegten Stoffe wurden theils aus gereinigten, theils ungereinigten empyreumatischem Thier-Oehle dargestellt, bedürfen aber in Bezug ihrer Eigenthümlichkeit noch genauere Untersuchung, demnach hierüber des Umständlicheren wegen auf die Lehrbücher der allgemeinen Chemie, insbesondere jenes des Hr. Prof. *Meifsners* 5. B. 3. Abth. S. 362 u. s. f. verwiesen wird; uns bleibt demnach noch die Abhandlung über die durch trockene Destillation der Säugethierknochen erhaltenen Producte übrig.

Die Säugethierknochen werden in der Absicht einer zerstörenden Destillation unterworfen, um hieraus brenzlich-öhlig kohlensaures Ammoniak, sowohl festes als flüfsiges, das empyreumatische Thieröhl und das sogenannte gebrannte Elfenbein darzustellen, welche Producte sämmtlich aus den nähern Bestandtheilen der Knochen gebildet werden; die Ochsenknochen bestehen nämlich aus Knorpelsubstanz, d. i. Galerte, basisch phosphorsauerm Kalk (S. 430), etwas Fluorcalcium und einer geringen Menge

*) Ein Gemenge dergleichen und mehrerer salsiger Substanzen wurde von *Broussais* unter dem Namen Pyrothonid als Arzneymittel gebraucht und dargestellt, indem man in einen metallenen blanken Kessel — den man zur Abkühlung ins Wasser stellt — Leinenzeug, von Papier oder Baumwolle anzündet, und von solchen so lange zulegt, bis genug einer dicklichen, sehr braun gefärbten, brenzlich riechenden und schmeckenden Substanz zurückbleibt, die sich im Wasser, Weingeist, Aether und Oehlen nur theilweise auflöset, und die Asbolin (saures Brandharz mit Brandöhl verbunden), Brandharz und mehrere andere dergleichen, so auch salzige Bestandtheile enthält (*Buchners* Repert. 32. B. S. 347).

phosphorsaurer Bittererde, kohlensauerm Kalk und etwas Kochsalz; werden dieselben in einer Retorte mit angelegten, kühl erhaltenen Vorlagen einer Destillation ausgesetzt, so ist es vorzüglich die Galerte, welche die sich hierbei bildenden Producte liefert; besagte Galerte enthält als entfernte Bestandtheile Kohlenstoff, Hydrogen, Oxygen und Azot; durch die Hitze werden diese veranlafst, in andern Verhältnifsen sich zu vereinigen, wornach die oben benannten Stoffe dergestalt gebildet werden, dafs sich aus dem entsprechenden Antheile Stickstoff und Wasserstoff Ammoniak, wie auch aus einem Antheil Kohlen- und der nöthigen Menge Sauerstoff Kohlensäure erzeugt, die sich nun mitsammen vereinigen; da aber auch ein Verhältnifs Sauer- und Wasserstoff zu Wasser zusammen treten, so ist diefs geeignet, einen Theil des gebildeten kohlensauern Ammoniaks aufzulösen; zu gleicher Zeit entsteht aber auch aus Kohlen-, Wasser- und Stickstoff etwas Blausäure, die gleichfalls einen Antheil Ammoniak neutralisirt; nun vereinigen sich auch obige Bestandtheile in mehrfachen Verhältnifsen, und bilden das empyreumatische Thieröhl, welches aber, wie aus dem oben Gesagten sich ergibt, eine sehr zusammengesetzte Substanz ist, und sowohl ein ätherisches Oehl, als blausauern Ammoniak (nach *Unverdorben* auch) Odorin, Animin, Olanin, Fuscin u. Ammolin (Falls sie nicht Producte der weitern Behandlung sind) enthält; aufser diesem entwickelt sich auch während der ganzen Operation Kohlenwasserstoff, der aber brenzliches Oehl mitreifst, woher auch der unangenehme Geruch bei dieser Operation rührt; im Rückstande bleibt sonach basisch phosphorsaurer Kalk sammt den übrigen salzigen Beimengungen und stickstoffhältiger Kohle (S. 505).

Der sogenannte Hirschhorngeist (*Spir. Cornu Cervi*) besteht demnach aus kohlensauerm Ammoniak im Wasser aufgelöst, und mit etwas brenzlichem Oehle und blausauerm Ammoniak verbunden.— Um denselben oder das flüfsige, empyreumatisch-öhlige,

kohlensaure Ammoniak, die brenzlich-ölige kohlensaure Ammoniak-Flüfsigkeit (*Carbonas ammoniae alcalinus pyro-oleosus solutus*, *Carbonas ammoniae pyro-animale liquidum*, *Carbonatis ammonici cum oleo empyreumatico*, *Liquor ammonii carbonici pyro-oleosi*, *Ammonium carbonicum pyro-oleosum solutum*) zu erhalten, schreibt die österreichi-Pharmacopöe vor:

In Stücke gehauene Säugethierknochen in eine Retorte zu bringen, und nach angebrachter weiter Vorlage bei einem bis zum Glühen verstärktem Feuer so lange zu destilliren, als noch etwas übergeht. Die erhaltene Flüfsigkeit wird durch nafses Fliefspapier filtrirt, um sie von dem brenzlichen Oehle zu sondern, dann aufbewahrt.

Will man jenes Präparat auf diese Art darstellen, so mufs man eine gut beschlagene steingutene, oder besser eiserne Retorte hierzu anwenden, diese, nachdem sie mit den klein gehackten, aber nicht durch langes Kochen von aller Galerte, jedoch vom Fette wohl befreyten Knochen bis über die Hälfte angefüllet wurde, ins offene Feuer (in einem gut ziehenden Windofen auf einem passenden eisernen Ring) stellen, und mit mehreren verhältnifsmäfsig grofsen — durch weite, gleichschenklige (am besten) *Valter*'sche Verbindungsröhren in Communication stehenden — Ballonen entweder mit dem Retortenhals unmittelbar, oder wenn dieser zu kurz seyn sollte, mittelst eines geraden Vorstofses in Verbindung setzen; auch kann man einen grofsen Ballon und zwey *Woulfe*'sche Flaschen anlegen, in der letzten Flasche Wasser vorschlagen, worin der längere Schenkel der Verbindungsröhre eingetaucht wird, und in die Mündung der letzten Flasche — um nicht von dem, während der ganzen Operation sich entwickelten Gase belästiget zu werden — eine lange Röhre einkitten, die man aufser dem Laboratorium ins Freye, in einen Unraths-Canal etc. — leitet *); die Fugen werden mög-

*) Man kann zwar dieses Gas — wenn die atmosphärische Luft gänzlich ausgetrieben worden ist — anzünden; jedoch ist wohl darauf zu sehen, dafs alle Fugen gut verkittet sind, damit sich kein Knallgas bilde, welches eine Explosion verursachen würde.

lichst luftdicht mit dickem Gypsbrey etc. verkittet. Anfangs gibt man mässiges, dann aber nach und nach verstärktes Feuer bis zum Glühen der Retorte, womit so lange angehalten wird, bis die Vorlagen sich abzukühlen anfangen und die Gasentwicklung nachläfst.

Die Vorlagen müssen während der Operation, wenn sie sich erhitzen, durch nasse Tücher etc. kalt erhalten werden. — Hat man eine eiserne tubulirte Retorte, so kann man selbe, nachdem der Apparat ausgekühlt ist, entleeren, von Neuem füllen, und wieder destilliren. Das in den obern Wänden des Ballons etc. befindliche kohlensaure Ammoniak kann durch eine Sublimation mit etwas Kreide und Kohle gereiniget, als Hirschhornsalz (S. 551), so wie das auf dem Filtrum bleibende brenzlich-thierische Oehl (*Oleum animale empyreumaticum*, *Ol. animale foetidum seu Ol. Cornu Cervi foetidum*), als solches aufbewahrt werden, oder man stellt aus letzteren *Dippels* thierisches Oehl dar.

Gewöhnlich nimmt man diese Operation, besonders in gröfseren Städten, wegen des sich hierbei entwickelnden stinkenden Gases nicht vor, sondern man bezieht es aus chemischen Fabriken, oder von den sogenannten Laboranten; dann hat man aber darauf zu sehen, ob selbes mit Wasser nicht sehr verdünnt sey, wie dieses das geringere specifische Gewicht anzeigt, oder ob solches nicht ein Gemenge von Salmiak, Wasser und empyreumatischem Oehle mit Pottasche versetzt, oder über Kalk digerirt sey, in welchem Falle es sich nicht gänzlich verflüchtiget. Das käufliche, sonst nicht verfälschte Präparat wird durch eine Destillation bei gelindem Feuer gereiniget, so dafs $\frac{1}{4}$ zurückbleibt, oder so lange erhitzt, als noch das Destillat die gehörige Stärke besitzt.

Die übrigen Pharmacopöen lassen den Hirschhorngeist entweder auf gleiche Weise durch trockene Destillation der Knochen bereiten, und ihn ohne weitern Zusatz einer 2. Destillation unterwerfen, oder man setzt dem rohen Hirschhorngeist Kohle oder Kreide zu, was in so ferne einen Einfluss auf das Präparat hat, als nun dasselbe keinen Blausäuregehalt mehr besitzt, was in medicinischer Hinsicht nicht ohne Einfluss ist. Nach manchen Dispensatorien ist die Rectification nicht vorgeschrieben, nach einigen soll dieses Präparat auch durch Auflösen eines Theiles Hirschhornsalz in 4 — 7

Theilen Wasser dargestellt werden, wodurch in einer Hinsicht ein gleichförmiges Präparat erhalten wird; allein diesem fehlt gleichfalls der Gehalt an blausaurem Ammoniak. In Bezug der Concentration des Hirschhorngeistes, ist diese entweder gar nicht, oder in sehr abweichendem Grade angegeben; denn nach der *Pharm. hassia* soll selber ein spec. Gew. = 1,030, nach der *Pharm. bavarica* 1,070 (und 8 Theile derselben 9 Theile verdünnte Schwefelsäure unter heftigem Aufbrausen neutralisiren), nach der *Pharm. borussica* 1,050 bis 1,060 spec. Gew. haben.

Selbes bildet im (durch Destillation) gereinigten Zustande eine beinahe wasserhelle, sonst gelblichte oder bräunlichte Flüfsigkeit, die mit der Zeit dunkler, und weniger durchsichtig wird; besitzt einen eigenthümlich ammoniakalisch und brenzlich stinkenden Geruch, und einen gleichen stechend scharfen Geschmack, auch ein spec. Gew. = 1,080, läfst erhitzt sich gänzlich verflüchtigen, braust mit Säuren auf, und braucht etwas mehr als gleiche Theile verdünnte Schwefelsäure zur Neutralisirung.

Das erwähnte brenzlich-thierische Oehl bildet eine dunkelbraune, undurchsichtige, trübe, dickflüfsige, gleichsam fettige Flüfsigkeit, die einen sehr unangenehmen, durchdringenden, empyreumatischen Geruch, und gleichen scharfen, bittern, ekelhaften Geschmack besitzt, sich im Wasser wenig, im Alkohol aber ganz auflöset. Durch behutsame Destillation gereiniget, wird es heller und flüfsiger. — Um daraus *Dippels* thierisches Oehl (*Ol. animale aethereum*, *Ol. animale Dippeli*, *Oleum pyro-animale depuratum*, *Oleum Cornu cervi rectificatum*) zu bereiten, verfährt man vorschriftsmäfsig folgendermassen: Eine beliebige Menge des brenzlichen Thieröhles wird mit so viel fein gepulvertem Kohlenpulver angemacht, dafs ein dicker Brey daraus entsteht, aus welchem man Kügelchen formt, die man mit Kohlenpulver bestreut, und mit der Vorsicht in einen Kolben bringt, dafs die Wände desselben nicht beschmutzt werden (man läfst sie sonach durch eine

papierne Röhre einfallen); nachdem ein Helm aufgesetzt, und so auch eine Vorlage angelegt worden, wird bei gelindem Feuer aus dem Aschenbade so lange destillirt, als noch ungefärbtes Oehl übergeht, das alsogleich in (kleine) Glasgefäfse gebracht, mit wohl verwahrter Mündung unter Wasser an einem kühlen Orte aufbewahrt wird.

Früher hatte man diese Operation — wie auch noch nach einigen Dispensatorien vorgeschrieben — mit Zusatz von Wasser aus einer Retorte oder Kolben mit aufgesetztem Helm vorgenommen, was aber mit der Schwierigkeit verknüpft ist, dafs während der Destillation ein heftiges Aufstossen des Retorten- oder Kolbeninhaltes statt findet, wodurch leicht ein Aufspritzen (besonders bei Anwendung der Retorten) und Verunreinigen des Destillats erfolgt; noch schwieriger ist die Rectification, wenn solche ohne weitern Zusatz vorgenommen werden soll, wie solches nach mehreren Pharmacopöen vorgeschrieben ist, weil nur wenig ganz reines Oehl erhalten wird. Die bayerische Pharmacopöe läfst das zuerst für sich destillirte Oehl mit Kohle angemacht nochmals destilliren; nach der spanischen und würtembergischen Pharm. soll die Rectification über weifsgebranntem Hirschhorn geschehen. Uebrigens erfordert diese Operation grofse Genauigkeit, Reinlichkeit, und gehörig regirtes Feuer, dann dafs die Vorlage nicht allein sehr gut abgekühlt, sondern auch um das Licht abzuhalten, gut bedeckt sey, endlich dafs man es höchstens in 2 Drachmenflaschen, wie angegeben, aufbewahrt.

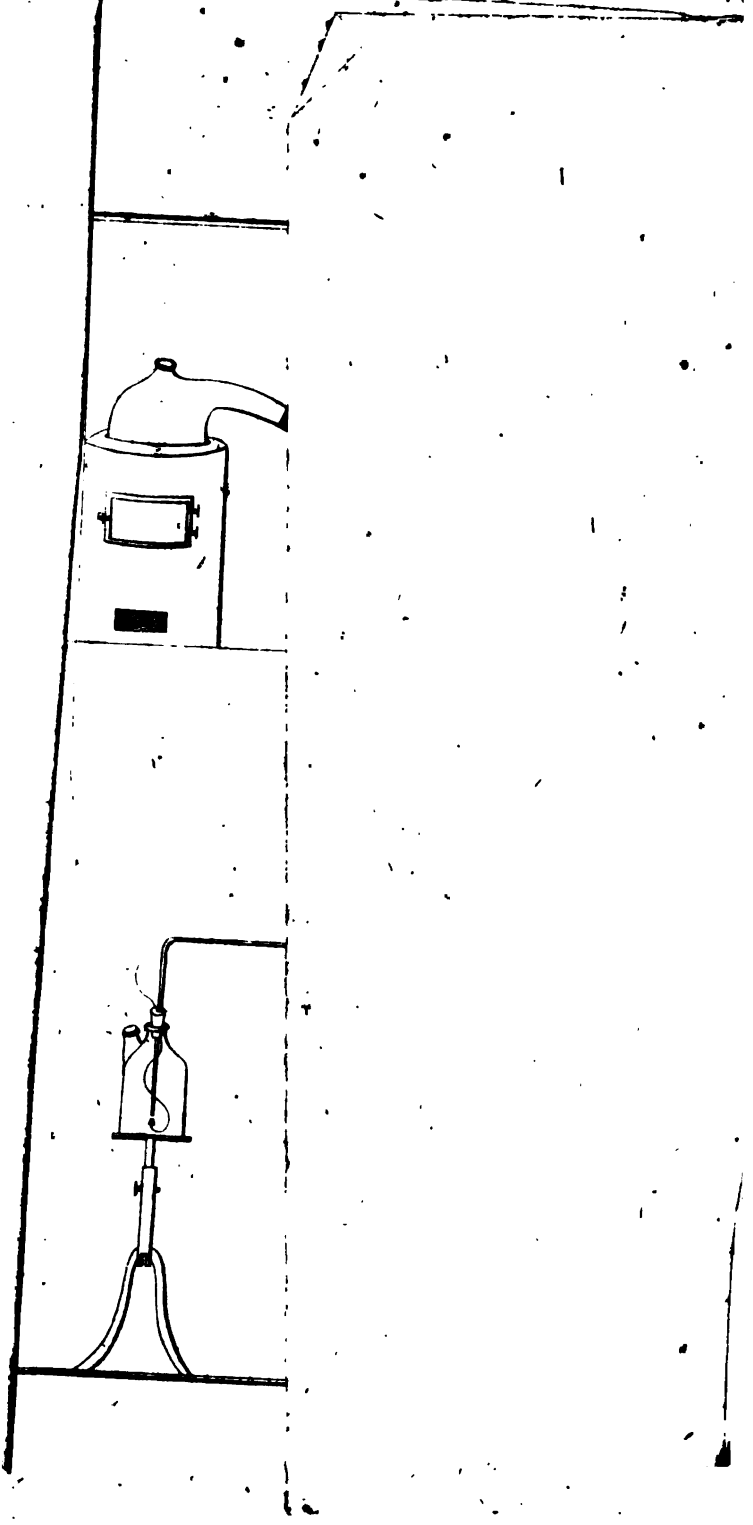
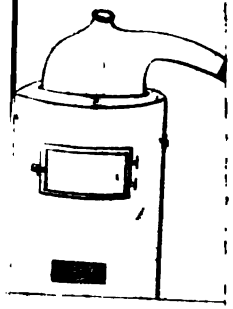
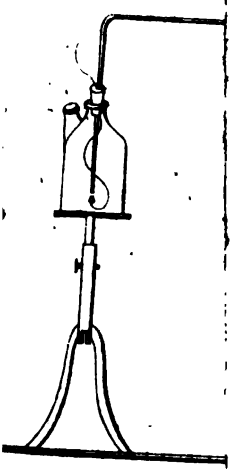
Dasselbe ist frisch, und mit gehöriger Aufmerksamkeit destillirt, farbenlos, wasserhell, dünnflüfsig, wird aber bald unter Einwirkung der Luft und des Lichtes gelb, endlich auch braun und dickflüfsig; der Geruch ist eigenthümlich durchdringend, balsamisch, daher nicht stinkend, der Geschmack ist Anfangs scharf brennend, später aber kühlend und bitter; das specifische Gewicht dieses Oehles ist 0,745. Mit Wasser geschüttelt ist es, indem es zugleich an selbes Ammoniak abgibt, wenig, in absolutem Alkohol, und in Aether aber leicht löslich, wie auch mit fetten und ätherischen Oehlen mischbar; es ist ferner sehr flüchtig und leicht entzündlich, und wird durch Salpetersäure

und Schwefelsäure zerstört, durch einige Tropfen der erstern aber gelbroth gefärbt.

Ein dickflüfsiges, braunes oder ganz schwarzes Oehl, das einen sehr unangenehmen Geruch verbreitet, ist nicht als *Dippels* Oehl brauchbar.

Der schwarze kohlige Rückstand von der Destillation des Hirschhorngeistes gibt, wie schon erwähnt, das schwarz gebrannte Elfenbein (2. B. S. 630), wird dieser aber weifs calcinirt, so liefert er das weifs gebrannte Hirschhorn (2. B. S. 635), welches als Zusatz zu mehreren Pulvern, dann zur Ausscheidung der Phosphorsäure etc. verwendet wird.

Wien,

gedruckt bei Anton Edlen v. Schmid, k.k. priv. Buchdrucker und Buchhändler.

i
m